SÉRIE VIII. — TOME V. N° 11. NOVEMBRE 1944.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LES LOIS DE L'AIMANTATION ET DE LA SUBDIVISION EN DOMAINES ÉLÉMENTAIRES D'UN MONOCRISTAL DE FER

Par M. LOUIS NÉEL.

Sommaire. — 1re PARTIE. — Elle est consacrée à l'étude des lois d'aimantation d'un *monocristal de fer, pur et non déformé,* en supposant, à titre d'hypothèse fondamentale, qu'il n'y a pas de charges magnétiques intérieures. Après avoir partagé les domaines élémentaires, au sens de Weiss, en *phases* correspondant chacune à une direction bien déterminée de l'aimantation spontanée, on montre, qu'en général, la courbe d'aimantation d'un monocristal de fer se compose de quatre parties successives correspondant chacune à un *mode* d'aimantation différent. Ces quatre modes, I, II, III et IV, correspondent respectivement à 6, 3, 2 et 1 phases en équilibre.

Dans le mode I, la substance est magnétiquement isotrope, le champ intérieur est nul et l'aimantation ne dépend que de la forme géométrique. Dans le mode II, le champ intérieur est toujours orienté suivant un axe ternaire et les aimantations spontanées des trois phases sont également inclinées sur lui. On trouve, de même, des conditions simples auxquelles satisfont les directions du champ intérieur et des aimantations spontanées des deux phases du mode III.

On étudie ensuite, en détail, les exemples les plus importants au point de vue expérimental. On établit, pour la première fois et l'on compare aux résultats expérimentaux de Kaya et de Sizoo, les lois d'aimantation, selon le mode II, de barreaux minces, orientés d'une manière quelconque, et, selon le mode III, de barreaux dont le grand axe est à peu près perpendiculaire à un axe quaternaire du cristal. On établit également, pour la première fois, les lois d'aimantation selon les modes I, III et IV de disques taillés dans l'un des plans de base du cube et on les compare aux résultats de Webster et de Honda.

Les deux dernières parties sont consacrées à l'étude de la forme et des dimensions des domaines élémentaires qui ont pu être précisées ici pour la première fois.

2e PARTIE. — On y montre que les domaines élémentaires ont la forme de feuillets plans, empilés les uns sur les autres, dont le plan est perpendiculaire à un axe ternaire dans le mode II et à un axe binaire dans le mode III. On interprète ainsi les résultats expérimentaux de Sixtus et de Kaya, relatifs à l'orientation des lignes de poudres (diagrammes de Bitter).

3e PARTIE. — On y établit la théorie de la structure secondaire superficielle (notion des domaines de fermeture) des domaines élémentaires et on l'utilise pour calculer l'épaisseur des domaines en feuillets qui constituent la structure principale. On étudie, dans un cas simple, les variations de l'équidistance des lignes de poudres en fonction du champ appliqué et l'on donne ainsi l'interprétation quantitative des résultats expérimentaux de Sixtus et de Kaya.

Introduction.

1. Domaines élémentaires et lois d'aimantation. — Après avoir édifié la théorie du ferromagnétisme qui subsiste encore aujourd'hui dans ses grandes lignes, P. Weiss fut obligé de concilier la facilité apparente de la désaimantation et la grandeur du champ moléculaire : il supposa donc qu'un ferromagnétique apparemment désaimanté est, en réalité, subdivisé en *domaines élémentaires* aimantés individuellement à saturation, mais dans des directions différentes. Cette hypothèse, universellement admise aujourd'hui, fut accueillie au début avec beaucoup de réticences, mais les expériences de Barkhausen, qui mettent en évidence des discontinuités d'aimantation au cours de la description d'un cycle d'hystérésis, furent considérées comme des preuves directes de l'existence des domaines. En réalité, ces discontinuités, tout au moins dans le domaine des aimantations et des champs faibles, ne se rapportent qu'à des déplacements irréversibles des parois de séparation entre domaines contigus qui n'affectent qu'une fraction relativement faible des domaines en cause. Mais beaucoup d'autres

preuves, moins directes mais plus convaincantes, donnent aujourd'hui aux domaines élémentaires une existence tout à fait certaine.

Un certain nombre de points sont maintenant précisés : on sait notamment que, dans les champs faibles, l'aimantation spontanée ne peut s'orienter que suivant un nombre fini de directions, dites *directions privilégiées* ou de *facile aimantation* qui, pour le fer, sont les trois axes quaternaires du cristal, et l'on connaît l'expression de l'énergie, dite énergie magnétocristalline, à dépenser, pour amener l'aimantation spontanée, depuis une direction privilégiée, jusqu'à une direction quelconque : c'est ainsi que, pour l'amener suivant un axe ternaire, il faut dépenser environ $1,4 . 10^5$ ergs/cm^3.

On sait également, depuis les travaux de Bloch [1], que la paroi de séparation entre deux domaines élémentaires est caractérisée par une certaine énergie superficielle et qu'elle possède une épaisseur finie résultant de l'équilibre entre les forces d'échange de Heisenberg qui tendent d'une part à la rendre aussi épaisse que possible et l'énergie magnétocristalline qui tend, d'autre part, à l'amincir. Pour le fer (¹), l'épaisseur de paroi varie entre 500 et 2 000 Å et l'énergie superficielle correspondante entre 0,7 et 1,4 ergs/cm^2.

On sait aussi, d'autre part, que les changements d'aimantation d'une substance proviennent de deux mécanismes différents : *a.* une *rotation*, généralement réversible, de l'aimantation spontanée à l'intérieur de chaque domaine, les frontières de celui-ci restant fixes; *b.* un *déplacement*, réversible ou irréversible, *des parois de séparation* entre deux domaines contigus dont les directions d'aimantation restent fixes (²).

Dans le cas général où l'aimantation est quelconque, on est, par contre, bien peu renseigné sur les directions de l'aimantation spontanée à l'intérieur des domaines, sur les différentes espèces possibles de domaines, leurs proportions respectives, leurs formes, leurs dimensions et leurs dispositions relatives dans l'espace.

Au seul point de vue macroscopique des lois d'aimantation, deux cas seulement ont été traités avec succès : celui d'un monocristal soumis à un champ dirigé suivant un axe de symétrie (axe quaternaire, ternaire ou binaire) et celui d'un cristal soumis à un champ intense. Dans ces deux cas, on ne vérifie, en somme, que la validité de l'expression mathématique de l'énergie magnétocristalline en fonction des cosinus directeurs de l'aimantation et l'on néglige complètement les phénomènes de subdivision en domaines élémentaires. Dans le premier cas, cette omission n'a pas de répercussions graves puisque, par symétrie, les différentes catégories de domaines possédant les mêmes propriétés, tout se passe donc comme s'il n'y avait qu'une seule catégorie de domaines. Il en est de même dans le second cas, car il n'y a alors, réellement, qu'une seule catégorie de domaines par suite de l'intensité du champ appliqué.

Il ressort ainsi de ce bref résumé qu'il n'existe aucune théorie de l'aimantation d'un ferromagnétique qui tienne effectivement compte de la subdivision en domaines élémentaires en en expliquant les différentes modalités.

Nous allons, dans ce mémoire, essayer de jeter les premières bases d'une telle théorie sur des considérations purement énergétiques, en remarquant que, dans cette subdivision en domaines élémentaires, le champ démagnétisant joue un rôle fondamental dont seuls quelques auteurs, de Waard [2], Landau et Lifshitz [3], Gorter [4], entre autres, ont reconnu l'importance. Comme cette subdivision n'est pas en rapport direct avec les phénomènes d'hystérésis, il est tout indiqué de l'étudier sur un monocristal de fer idéalement pur et non déformé. Il se trouve heureusement que les cristaux réels étudiés jusqu'ici par différents expérimentateurs se rapprochent suffisamment de cet état idéal pour se prêter à des vérifications fructueuses de la théorie. Le fer constitue, à cet égard, une substance de choix bien plus intéressante que le nickel dans lequel les tensions internes accidentelles provoquent de graves perturbations par suite de la grandeur de la magnétostriction.

Nous consacrerons la première partie de ce travail à une étude purement formelle de la décomposition en domaines au cours de laquelle nous déterminerons le *nombre des catégories distinctes de domaines élémentaires, leurs proportions relatives* ainsi que les *directions* correspondantes *de l'aimantation spontanée*. Dans une deuxième partie, nous étudierons la *forme* et l'*orientation* des domaines. Enfin, dans la troisième partie, nous déterminerons leurs *dimensions absolues* en liaison avec certains phénomènes compliqués de surface dans lesquels interviennent des domaines spéciaux dits de fermeture.

PREMIÈRE PARTIE.

Différents modes d'aimantation d'un monocristal.

2. **L'énergie magnétique et les charges intérieures.** — Soit une substance ferromagnétique quelconque subdivisée en domaines élémentaires à une échelle suffisamment petite pour qu'on puisse

(¹) Se reporter à ce sujet à un mémoire de l'auteur consacré à une étude détaillée des parois du fer (*Cahiers de Physique*, à paraître en 1945). Ce mémoire, auquel il sera plusieurs fois fait allusion dans la suite, sera designé par la lettre A.

(²) *Voir* les expériences d'Elmore (*Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 757) qui a directement observé au microscope les déplacements discontinus de parois et à la théorie détaillée des mouvements des parois dans les champs faibles établie par Néel (*Cahiers de Physique*, 1942, n° 12, p. 1 et 1943, n° 13, p. 18).

la décomposer en éléments de volume $d\tau$ qui, tout en étant grands vis-à-vis des domaines élémentaires, soient encore assez petits vis-à-vis des dimensions du cristal. Le champ intérieur moyen $\vec{H_i}$ et l'aimantation moyenne $\vec{\mathcal{J}}$ en un point sont alors définis comme le champ moyen et l'aimantation moyenne d'un élément de volume $d\tau$ entourant ce point. Le champ moyen $\vec{H_i}$ est la somme du champ imposé $\vec{H}$ et d'un champ démagnétisant moyen $\vec{H_d}$ qui est créé par une répartition fictive de charges définie par la densité moyenne en volume $\rho = -\operatorname{div}\vec{\mathcal{J}}$ et la densité superficielle moyenne $\vec{\mathcal{J}_N}$.

En un point pris à l'intérieur de l'élément $d\tau$, l'aimantation locale est égale à $\vec{\mathcal{J}} + \vec{i}$ et le champ local est égal à $\vec{H} + \vec{H_d} + \vec{h}$: le champ $\vec{h}$ est créé par les charges réparties sur les surfaces de séparation des domaines élémentaires. Les valeurs moyennes de $\vec{h}$ et de $\vec{i}$, dans l'élément $d\tau$, sont nulles par définition

$$\int_{d\tau} \vec{h}\, dv = 0, \qquad \int_{d\tau} \vec{i}\, dv = 0. \qquad (1a)$$

L'énergie magnétique W_M du système est donnée par l'intégrale

$$W_M = -\int \vec{H}\left(\vec{\mathcal{J}} + \vec{i}\right) dv + \int \frac{\left(\vec{H_d} + \vec{h}\right)^2}{8\pi} dv \qquad (1b)$$

étendue à tout l'espace.

En décomposant l'espace d'intégration en éléments de volume $d\tau$ pour lesquels on peut écrire :

$$\left.\begin{array}{l} \int_{d\tau} \vec{H}\vec{i}\, dv = \vec{H} \int_{d\tau} \vec{i}\, dv = 0, \\ \text{et} \quad \int_{d\tau} \vec{H_d}\vec{h}\, dv = \vec{H_d} \int_{d\tau} \vec{h}\, dv = 0, \end{array}\right\} \qquad (1c)$$

on aboutit finalement à l'expression

$$W_M = -\int \vec{H}\vec{\mathcal{J}}\, dv + \int \frac{H_d^2}{8\pi} dv + \int \frac{h^2}{8\pi} dv. \qquad (1d)$$

La présence de charges superficielles sur les parois des domaines introduit donc, dans l'énergie, un terme supplémentaire toujours positif : $\frac{h^2}{8\pi}$ qui peut atteindre des valeurs considérables : h peut, en effet, prendre la valeur $4\pi\mathcal{J}_s$ ce qui donne, pour le fer, $1{,}8 \cdot 10^7$ ergs/cm³. Pour bien apprécier cette valeur, il convient de préciser que l'énergie totale de certaines subdivisions que nous aurons l'occasion d'étudier plus loin ne dépasse guère 100 ergs/cm³.

Une subdivision en domaines élémentaires ne comportant pas de charges intérieures libres possède donc une énergie potentielle particulièrement faible, puisque, h étant nul en tout point, le terme supplémentaire de l'énergie est également nul.

En outre, si l'aimantation spontanée des domaines qui constituent une subdivision sans charges intérieures est en équilibre sous l'action du champ appliqué, du champ démagnétisant et des forces magnétocristallines et si les différents domaines sont en équilibre les uns vis-à-vis des autres, la subdivision en question sera stable vis-à-vis de *tous* les paramètres qui la caractérisent : proportions relatives des domaines, direction des aimantations spontanées et orientation des parois. Nous supposerons qu'elle correspond à l'état le plus stable du cristal sous l'action du champ considéré.

3. **Objet de cette étude et hypothèses fondamentales.** — Nous nous proposons d'établir les lois d'aimantation d'un monocristal de fer, idéal et parfait, *limité par une surface du second degré* [3] *et placé dans un champ magnétique uniforme* $\vec{H}$. Sous le nom de cristal idéal et parfait, nous entendons un cristal dont le réseau est identique au réseau théorique, sans lacunes, inclusions ni déformations.

A. Conformément aux conclusions du paragraphe précédent, nous admettrons que la structure des domaines élémentaires, suivant lesquels le cristal est décomposé, est telle que les charges intérieures soient nulles partout. Nous montrerons, dans la deuxième partie de ce mémoire qu'il est toujours possible de trouver de telles structures quand il s'agit d'un monocristal (ce ne serait pas possible dans le cas d'un polycristal) et nous en ferons alors une étude détaillée. Pour l'instant, il nous suffira d'admettre leur existence.

B. Puisqu'il n'y a pas de charges intérieures, le champ intérieur $\vec{H_i}$ est uniforme et partout égal à la somme vectorielle du champ appliqué $\vec{H}$ et d'un champ démagnétisant uniforme $\vec{H_d}$ identique à celui qui régnerait dans le cristal si l'aimantation était uniforme et égale à l'aimantation moyenne.

C. En outre, nous admettrons qu'il est possible de décomposer le cristal en un nombre *fini* de *phases* possédant chacune une aimantation uniforme. Une phase i comprend ainsi tous les domaines dont l'aimantation spontanée $\vec{\mathcal{J}_i}$ est parallèle à une certaine direction. En module, cette aimantation spontanée est naturellement égale à l'aimantation à saturation à la température considérée, soit $\vec{\mathcal{J}_s} = 1\,710$ cgs, à la température ordinaire. Si nous désignons par x_i

[3] On sait qu'un corps, uniformément aimanté et limité par une surface du second degré, possède un champ démagnétisant uniforme : placé dans un champ uniforme, il prend donc une aimantation uniforme; il en est de même lorsque le champ démagnétisant est négligeable, c'est-à-dire lorsque la substance, isotrope, est taillée en forme de cylindre très allongé de section quelconque et est aimanté suivant la direction des génératrices.

la fraction du volume total occupée par la phase i, on aura, par définition :

$$\sum x_i = 1, \qquad \sum x_i \vec{\mathcal{J}}_i = \vec{\mathcal{J}}. \qquad (1e)$$

D. Enfin, nous admettrons qu'il existe un mécanisme réversible, en fait le déplacement des parois, permettant d'accroître une phase quelconque aux dépens d'une autre phase quelconque et nous étudierons ainsi les équilibres entre les phases. Nous ne tiendrons compte, dans cette première partie, que de l'énergie magnétique et de l'énergie magnétocristalline : nous négligerons l'énergie superficielle des parois de séparation entre les domaines.

4. Les positions d'équilibre de l'aimantation spontanée dans un champ donné. — Un premier problème se pose : dénombrer les phases possibles. La remarque suivante en facilite la solution : dans l'état d'équilibre, l'aimantation spontanée $\vec{\mathcal{J}}_i$ de chacune des phases est en équilibre sous l'action combinée du champ intérieur $\vec{H}_i$ et des forces magnétocristallines de couplage avec le réseau cristallin. Il importe donc, en premier lieu, d'étudier cet équilibre.

Dans les cristaux ferromagnétiques du système cubique, on met sous la forme suivante, avec une approximation suffisante dans la plupart des cas, le terme d'énergie potentielle qui correspond aux forces magnétocristallines :

$$W_C = K(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2), \qquad (2)$$

où α, β et γ désignent les cosinus directeurs de l'aimantation spontanée, rapportée aux axes quaternaires du cristal comme axes de coordonnées. Dans le cas du fer, K est positif et égal à $4{,}3 \cdot 10^5$ ergs/cm³.

Lorsque le champ $\vec{H}_i$ est nul, il y a six positions d'équilibre distinctes :

$$\alpha = \pm 1, \quad \beta = \gamma = 0; \qquad \beta = \pm 1, \quad \alpha = \gamma = 0;$$
$$\gamma = \pm 1, \quad \alpha = \beta = 0.$$

Ces six positions correspondent à une même énergie totale égale à zéro : elles sont donc rigoureusement équivalentes. *Ainsi, lorsque le champ intérieur est nul, six phases différentes peuvent subsister en équilibre dans le cristal, en présence les unes des autres.*

Appliquons maintenant un champ H_i, de direction définie par les cosinus directeurs p, q, r rapportés aux axes quaternaires OX, OY, OZ, du cristal ($p \geq q \geq r$). Si H_i est suffisamment faible, les aimantations spontanées sont peu déviées de leurs positions initiales d'équilibre et les énergies potentielles correspondantes, prennent les valeurs suivantes, au second ordre près :

$$\mp p H_i \mathcal{J}_s, \quad \mp q H_i \mathcal{J}_s, \quad \mp r H_i \mathcal{J}_s.$$

Les six positions ainsi obtenues ne sont généralement plus équivalentes : la position la plus stable correspond à l'énergie la plus basse, dérivant de la position initiale OX.

En résumé, lorsque p est plus grand que q, l'une des phases est énergétiquement plus favorisée que les autres : celle qui correspond à la position initiale OX, la plus rapprochée de la direction positive du champ. Nous admettrons que l'exactitude de cette proposition, d'ailleurs assez évidente, se conserve pour une valeur quelconque du champ H_i.

De la proposition précédente, nous déduisons immédiatement que, *si le champ intérieur n'est pas nul et si sa direction est telle que p soit plus grand que q et que r, les équilibres entre phases sont impossibles : le cristal ne renferme qu'une seule phase.*

Par contre, lorsque les cosinus directeurs sont tels que $p = q > r$, il existe deux positions équivalentes d'équilibre, symétriques par rapport au plan $x + y = 0$ et, enfin, lorsque $p = q = r$, il existe trois positions d'équilibre équivalentes, symétriques par rapport à l'axe ternaire. *Ainsi, pour qu'il y ait équilibre entre trois phases, il faut que le champ intérieur soit parallèle à un axe ternaire; pour qu'il y ait équilibre entre deux phases, sa direction doit être telle que deux des cosinus directeurs soient égaux, le troisième étant plus petit en module que les deux autres.*

Ces simples remarques permettent de distinguer quatre modes possibles d'aimantation, suivant le nombre des phases en présence et la nature du champ intérieur. Le Tableau I en résume les caractéristiques. Nous montrerons dans la suite, qu'en général, la courbe d'aimantation d'un monocristal se subdivise en quatre régions, se raccordant à des points anguleux, correspondant chacune à un mode d'aimantation différent.

TABLEAU I. — *Les différents modes d'aimantation d'un monocristal idéal de fer.*

Mode d'aimantation.	Champ intérieur. Intensité.	Champ intérieur. Direction.	Nombre des phases.
I..........	$H_i = 0$		6
II..........	$H_i > 0$	$p = q = r$	3
III..........	$H_i > 0$	$p = q > r$	2
IV..........	$H_i > 0$	$p > q > r$	1

5. Représentation géométrique de l'aimantation moyenne. — Plaçons-nous dans le cas où il y a six phases en présence (mode I) et désignons par x et $\bar{x}$ les fractions du volume total occupées par les phases respectivement aimantées suivant OX et la direction inverse OX′. Désignons de même, par y, $\bar{y}$ et z, $\bar{z}$ les fractions occupées par les phases aimantées suivant OY, OY′ et OZ, OZ′. Par défi-

nition,

$$x + \bar{x} + y + \bar{y} + z + \bar{z} = 1, \qquad (3)$$

tandis que l'aimantation moyenne $\vec{\mathcal{J}}$ s'écrit en fonction des vecteurs unitaires $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ portés par les axes quaternaires :

$$\vec{\mathcal{J}} = \left[(x - \bar{x})\vec{i} + (y - \bar{y})\vec{j} + (z - \bar{z})\vec{k}\right] \mathcal{J}_s. \qquad (4)$$

Menons, par un point O, trois axes rectangulaires OX, OY, OZ, parallèles aux axes quaternaires du cristal et un vecteur $\overline{\mathrm{OM}}$ égal à l'aimantation moyenne. Il est visible que le point M sera toujours à l'intérieur de l'octaèdre régulier AA′BB′CC′ limité par les huit plans $\pm x' \pm z' \pm y' = \mathcal{J}_s$ (*fig.* 1). Cet octaèdre est inscrit à l'intérieur de la sphère de centre O et de rayon $\mathcal{J}_s$. Réciproquement, tout point M pris à l'intérieur de cet octaèdre représente un état possible d'aimantation selon le mode I.

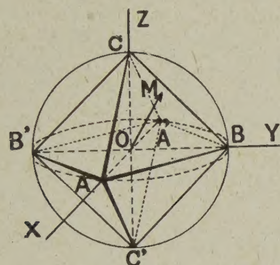


Fig. 1.

De même, une étude géométrique élémentaire montre que tous les points représentatifs des états d'aimantation appartenant aux modes II et III sont situés dans le volume qui est compris entre l'octaèdre et la sphère circonscrite. Les points représentatifs du mode IV sont situés à la surface de cette sphère. Le point représentatif de l'aimantation d'un corps désaimanté est en O. Lorsqu'on aimantera ce corps à saturation, le point représentatif M passera donc du point O jusqu'à la surface de la sphère de rayon $\mathcal{J}_s$. Il traversera l'octaèdre : la phase initiale de l'aimantation se fera donc suivant le mode I.

6. **La phase initiale de l'aimantation (mode I).** — Comme dans ce mode d'aimantation, le champ intérieur est nul, l'aimantation prise par le cristal, placé dans un champ imposé $\vec{H}$, se déterminera en écrivant que le champ démagnétisant de forme $\vec{H_d}$ est égal et opposé au champ imposé $\vec{H}$. Pour ne pas compliquer l'écriture, *nous supposerons désormais, dans tout ce qui va suivre, le champ imposé toujours parallèle à l'un des trois axes principaux de l'ellipsoïde qui limite le cristal.* Malgré cette restriction, nous engloberons néanmoins ainsi toutes les expériences relatives aux monocristaux, tandis que le cas général, par contre, ne nous apporterait rien d'essentiellement nouveau. Dans ces conditions, puisque l'aimantation est dirigée suivant un axe principal, le champ démagnétisant est également dirigé suivant cet axe et égal à $-N\mathcal{J}$ en désignant par N le coefficient de champ démagnétisant relatif à l'axe principal correspondant. L'aimantation moyenne est donc parallèle et proportionnelle au champ imposé :

$$\vec{\mathcal{J}} = \frac{1}{N}\vec{H}. \qquad (5)$$

Elle est indépendante de l'orientation des axes du cristal par rapport aux axes de l'ellipsoïde. L'expérience montre d'ailleurs [5] que les cristaux cubiques sont magnétiquement isotropes dans les champs faibles.

La proportionnalité de l'aimantation au champ, définie par la loi (5), se poursuit aussi longtemps que l'extrémité M du vecteur $\overline{\mathrm{OM}}$ reste à l'intérieur de l'octaèdre. La traversée de la surface de l'octaèdre est accompagnée d'un changement dans le mode d'aimantation dû à ce que le champ intérieur devient différent de zéro. Nous donnerons le nom *d'aimantation rémanente idéale* à l'aimantation $\mathcal{J}_r$ correspondant à cette transition. Nous en obtiendrons la valeur en prenant l'intersection de la face $x' + y' + z' = \mathcal{J}_s$ de l'octaèdre avec une droite passant par O, parallèle au champ appliqué. Soient l, m, n les cosinus directeurs du champ et $x\mathcal{J}_s$, $y\mathcal{J}_s$, $z\mathcal{J}_s$ les coordonnées du point d'intersection, on aura

$$\frac{x\mathcal{J}_s}{l} = \frac{y\mathcal{J}_s}{m} = \frac{z\mathcal{J}_s}{n} = \frac{\mathcal{J}_s}{l + m + n} = \sqrt{\frac{(x^2 + y^2 + z^2)\mathcal{J}_s^2}{l^2 + m^2 + n^2}} = \mathcal{J}_r. \qquad (6)$$

L'aimantation rémanente idéale est donc liée aux cosinus directeurs du champ appliqué par la relation

$$\mathcal{J}_r = \frac{\mathcal{J}_s}{l + m + n}. \qquad (7)$$

Kaya [6], à titre purement empirique, a proposé, le premier, cette formule pour représenter le résultat de ses expériences sur les barreaux monocristallins de fer, mais la signification théorique n'en fut dégagée que plus tard par Gorter [7].

L'aimantation donnée par la formule (5) est bien déterminée; néanmoins, les proportions relatives des six phases en présence ne sont pas déterminées puisque les six quantités x, $\bar{x}$, y, $\bar{y}$, z, $\bar{z}$ ne sont données que par quatre relations : la relation (3) et les trois relations déduites de l'équation vectorielle (4). Mais la situation change lorsqu'on atteint l'aimantation rémanente : à ce moment, les proportions $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ des phases aimantées suivant OX′, OY′, OZ′ se réduisent à zéro et il ne reste plus que

trois phases aimantées suivant OX, OY, OZ, dont les proportions sont respectivement égales, d'après (4) et (6) à

$$x = \frac{l}{l+m+n}, \quad y = \frac{m}{l+m+n}, \quad z = \frac{n}{l+m+n}. \tag{7}$$

Si aucun des cosinus directeurs n'est nul, trois phases coexistent alors dans la substance, de sorte que, par continuité, une augmentation subséquente du champ imposé, doit faire croître l'aimantation selon le mode II.

7. Étude de l'aimantation selon le mode II, dans le cas des barreaux. — Nous venons de montrer que, dans le cas général, la première région de la courbe d'aimantation, dans laquelle l'aimantation se fait suivant le mode I avec 6 phases, est suivie d'une région dans laquelle l'aimantation doit se faire suivant le mode II avec 3 phases. Étudions maintenant cette deuxième région sur l'exemple particulièrement important au point de vue expérimental de barreaux monocristallins. Ces barreaux sont toujours suffisamment allongés pour que le coefficient de champ démagnétisant transversal soit très voisin de 2π. Nous supposerons, en outre, pour simplifier l'exposé, que le coefficient de champ démagnétisant longitudinal est nul : pratiquement, il n'en est jamais ainsi, mais il est facile de se ramener à ce cas par une simple correction, en retranchant des valeurs du champ imposé le champ démagnétisant longitudinal $N\mathcal{J}$, toujours faible d'ailleurs.

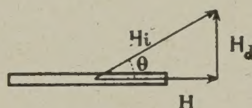


Fig. 2.

Nous désignerons par l, m, n ($l > m > n > 0$), les cosinus directeurs du grand axe du barreau par rapport aux axes quaternaires du cristal, choisis avec des sens positifs convenables. Le champ extérieur sera également parallèle à ce grand axe. L'aimantation rémanente $\mathcal{J}_r = \mathcal{J}_s : (l+m+n)$ est atteinte pour un champ infiniment faible au delà duquel l'aimantation se poursuit selon le mode II : le champ intérieur H_i doit donc être dirigé suivant l'axe ternaire du cristal le plus rapproché du champ imposé, celui dont les trois cosinus directeurs sont égaux à $1 : \sqrt{3}$. Comme le champ démagnétisant longitudinal est nul, le champ intérieur $\vec{H}_i$ se réduit à la somme géométrique du champ extérieur $\vec{H}$, parallèle à l'axe du barreau, et d'un champ démagnétisant transversal $\vec{H}_d$, perpendiculaire à l'axe du barreau (*fig.* 2). Désignons par θ l'angle de $\vec{H}$ avec $\vec{H}_i$; on a

$$\cos\theta = (l+m+n) : \sqrt{3},$$

d'où

$$H_i = H : \cos\theta = \sqrt{3}H : (l+m+n). \tag{8}$$

Sous l'action de ce champ intérieur $\vec{H}_i$, les aimantations spontanées OA, OB, OC des trois phases, primitivement dirigées suivant OX, OY, OZ, tournent et se rapprochent symétriquement de l'axe ternaire, en OA', OB', OC' (*fig.* 3). Le plan A'B'C', normal à

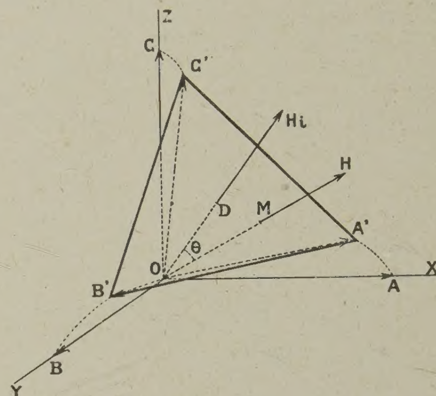


Fig. 3.

l'axe ternaire, coupe cet axe en D et la longueur OD est une fonction de H_i :

$$OD = F(H_i). \tag{9}$$

D'autre part, si nous désignons par ξ, η, ζ, les proportions des phases aimantées suivant OA', OB' et OC' ($\xi+\eta+\zeta = 1$) et par $\vec{i}'$, $\vec{j}'$ et $\vec{k}'$ les vecteurs unitaires correspondants, l'aimantation moyenne du système est alors donnée par

$$\overrightarrow{OM} = (\xi\vec{i}' + \eta\vec{j}' + \zeta\vec{k}')\mathcal{J}_s. \tag{10}$$

Le point M est donc situé dans le plan A'B'C' et à l'intérieur de ce triangle. Mais nous savons aussi que *cette aimantation* OM *doit être presque exactement parallèle à l'axe du barreau*, puisqu'à cause de la grande valeur du coefficient de champ démagnétisant transversal, il suffit d'une inclinaison extrêmement faible de l'aimantation sur le grand axe pour produire le champ démagnétisant transversal nécessaire $\vec{H}_d$. Il en résulte que l'aimantation $\vec{\mathcal{J}} = \overrightarrow{OM}$ s'obtiendra avec une approximation suffisante en prenant l'intersection du plan A'B'C' avec une parallèle à l'axe du barreau menée par O. On aura

$$OM = OD : \cos\theta;$$

d'où finalement,

$$\mathcal{J}\,\frac{l+m+n}{\sqrt{3}} = F\left(\frac{H\sqrt{3}}{l+m+n}\right) \quad (\text{mode II}). \quad (11)$$

Ainsi, la courbe obtenue en représentant $\mathcal{J}\,(l+m+n)$ en fonction de $H:(l+m+n)$ est identique pour tous les barreaux quelle que soit leur orientation.

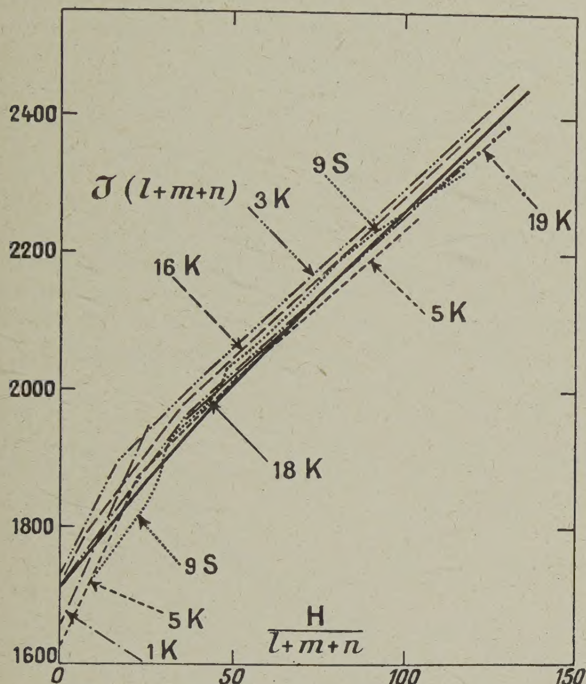


Fig. 4. — Courbes d'aimantation, selon le mode II, de barreaux monocristallins de fer diversement orientés. La courbe en trait plein est la courbe théorique tandis que les courbes expérimentales sont ponctuées. Les numéros suivis d'un K se rapportent à des barreaux de Kaya; ceux qui sont suivis d'un S à des barreaux de Sizoo.

Cette courbe est d'ailleurs facile à calculer puisque OD est la projection sur un axe ternaire du vecteur OA′ : c'est une des positions d'équilibre de l'aimantation spontanée sous l'action combinée des forces magnétocristallines et d'un champ H_i parallèle à l'axe ternaire. Notre courbe est donc la courbe classique d'aimantation suivant l'axe ternaire, calculée par Akulov [8]. En posant

$$\eta = \mathrm{OD} : \mathcal{J}_s,$$

on trouve

$$3H_i\mathcal{J}_s : K = (\eta + \sqrt{2}\sqrt{1-\eta^2}) \times (2\eta\sqrt{2} + \sqrt{1-\eta^2})(\eta\sqrt{2} - \sqrt{1-\eta^2}), \quad (12)$$

d'où, par inversion, la fonction (9).

Nous avons reporté sur la figure 4, dans la représentation indiquée plus haut, de nombreuses mesures de Kaya [9] et de Sizoo [10] relatives à des barreaux diversement orientés ainsi que la courbe théorique déduite de la relation (12). Les écarts avec la courbe théorique atteignent exceptionnellement 2 pour 100 et paraissent imputables en majeure partie à de faibles erreurs, de l'ordre du degré, sur l'orientation des axes. L'accord général du calcul avec l'expérience est donc très satisfaisant et ne laisse pas de doute sur l'exactitude du mécanisme que nous venons de décrire.

La loi (11) est valable aussi longtemps qu'il reste effectivement trois phases en présence. Or, d'après la relation (10), l'une des phases disparaît lorsque, dans la décomposition du vecteur OM suivant les trois directions OA′, OB′, OC′, l'une des composantes s'annule : c'est précisément ce qui se passe, lorsque, le triangle A′B′C′ se rétrécissant sous l'influence du champ H_i croissant, la direction OM se trouve dans le plan A′OB′. A partir de ce moment, il n'y a plus que deux phases en présence et le processus d'aimantation se poursuit forcément suivant le mode III. Un calcul élémentaire de trigonométrie sphérique montre que l'aimantation $\mathcal{J}_c$ correspondant à cette transition, est donnée par les formules

$$\mathcal{J}_c = \mathcal{J}_s\cos\lambda \qquad \text{avec} \quad \operatorname{tg}\lambda = \frac{2(l+m)-4n}{\sqrt{2}\,(l+m+n)}. \quad (13)$$

Cette aimantation $\mathcal{J}_c$, au delà de laquelle la loi (11) n'est plus valable, est variable selon l'orientation du barreau considéré. On a utilisé les relations (13) pour arrêter aux points convenables les courbes de la figure 4.

8. Aimantation d'un barreau selon le mode III. — Lorsque l'aimantation $\mathcal{J}_c$ est dépassée, il ne subsiste plus que deux phases aimantées suivant les directions OA′ et OB′ qui correspondent aux deux axes quaternaires OX et OY les plus rapprochés du grand axe du barreau. Le calcul de l'aimantation est alors assez pénible sauf dans le cas où $n = 0$ c'est-à-dire lorsque le grand axe du barreau est situé dans l'un des plans de base du cube : d'ailleurs, dans ce cas, le mode II n'existe pas, on passe directement du mode I au mode III. Lorsqu'il en est ainsi, un des plans de symétrie géométrique du barreau est aussi un plan de symétrie magnétique. Le champ appliqué étant dans ce plan, il en est de même de l'aimantation moyenne et du champ intérieur : celui-ci est donc parallèle à l'axe binaire qui bissecte intérieurement les deux axes OX et OY. On a affaire à un problème plan et en calquant exactement les raisonnements sur ceux du problème à trois dimensions étudié dans le paragraphe précédent, on montre que, dans le mode III, si n est nul, l'aimantation est reliée au champ par la formule

$$\mathcal{J}\,\frac{l+m}{\sqrt{2}} = G\left(\frac{H\sqrt{2}}{l+m}\right) \quad (\text{mode III}). \quad (14)$$

Cette fois-ci, la relation $\mathcal{J}\,G\,H(=)$ représente

la courbe classique d'aimantation suivant l'axe binaire. Elle s'obtient [11] par inversion de la fonction

$$H_i \mathcal{J}_s = 2K\eta(2\eta^2 - 1) \qquad \text{avec} \quad \eta = \mathcal{J} : \mathcal{J}_s. \quad (15)$$

Quand H est petit, le commencement du développement en série de la relation (14) s'écrit

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_s} = \frac{1}{l+m} + \frac{\mathcal{J}_s H}{2K(l+m)^2} + \dots \quad (\text{mode III}). \quad (16)$$

La tangente initiale a donc pour pente

$$\mathcal{J}_s : 2K(l+m)^2.$$

Comme nous le verrons plus loin, la relation (14) est bien vérifiée par l'expérience, mais comme il est extrêmement difficile d'obtenir des barreaux exactement orientés suivant l'un des plans de base du cube, n n'est jamais exactement nul et il est utile d'examiner ce qui se passe dans ce cas.

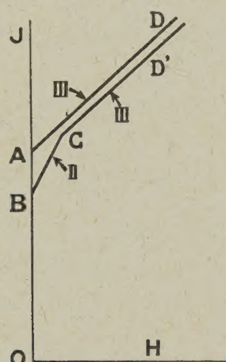


Fig. 5. — **AD représente la courbe d'aimantation d'un barreau exactement orienté suivant l'un des plans de base du cube, tandis que si l'orientation est un peu différente, on obtient la courbe BCD′ (schématique).**

Nous allons donc donner à n une valeur très petite en conservant aux cosinus directeurs l et m la même valeur, au second ordre près en n, que dans le cas où n est nul. Dans cette opération, l'aimantation rémanente (*fig.* 5) baisse de la valeur

$$\text{OA} = \mathcal{J}_s : (l+m)$$

à la valeur

$$\text{OB} = \mathcal{J}_s : (l+m+n).$$

Par contre, comme à partir du point B, l'aimantation se fait suivant le mode II, il faut utiliser la formule (11) dont le développement en série au voisinage de la rémanente s'écrit

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_s} = \frac{1}{l+m+n} + \frac{\mathcal{J}_s H}{K(l+m+n)^2} + \dots \quad (\text{mode II}). \quad (17)$$

La pente initiale est alors égale à $\mathcal{J}_s : K(l+m+n)^2$; sa valeur est sensiblement double de la valeur correspondant à $n = 0$. La pente de BC (*fig.* 5) est donc double de la pente de AD. D'autre part, comme n est petit, la portion de courbe correspondant au mode II est aussi très petite : il doit donc se produire en C un coude au delà duquel l'aimantation augmentera suivant le mode III. Nous avons représenté, sur la figure, l'élément CD′ très voisin de l'élément AD : le calcul montre, en effet, que la différence est du second ordre en n. On obtient, comme équation de la droite CD′,

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_s}\left[1 + \frac{n^2}{(l+m)^2}\right] = \frac{1}{l+m} + \frac{\mathcal{J}_s H}{2K(l+m)^2} + \dots \quad (n \ll m < 1), \quad (18)$$

tandis que l'équation de la droite AD est donnée par (16). Cette remarque est importante car nous voyons ainsi que la loi (14), qui n'est strictement valable que pour $n = 0$, représente cependant, avec une précision relative qui est de l'ordre

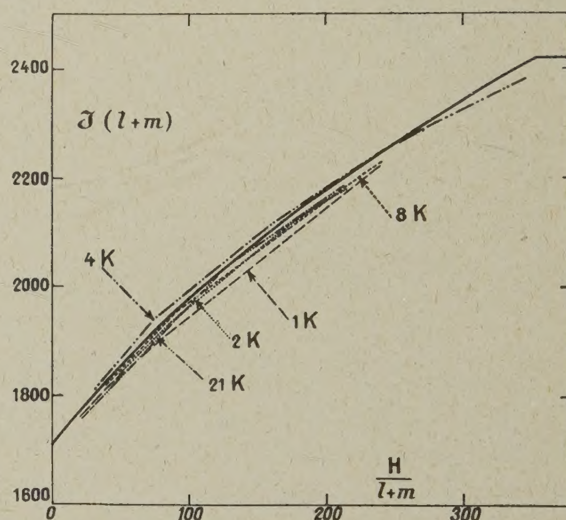


Fig. 6. — **Courbes d'aimantation, selon le mode III, de barreaux approximativement orientés suivant l'un des plans de base du cube. La courbe en trait plein est la courbe théorique. Les courbes ponctuées se rapportent à des barreaux étudiés par Kaya et les numéros correspondants à ceux de son mémoire.**

de $n^2 : (l+m)^2$, les parties de la courbe d'aimantation, correspondant au mode III, relatives à des barreaux qui ne sont pas exactement orientés suivant l'une des faces du cube. L'erreur commise de ce chef est inférieure à 0,5 pour 100 lorsque n est inférieur ou égal à 0,1.

Nous avons mis à profit cette remarque pour tracer la figure 6 qui représente les valeurs théoriques de $\mathcal{J}(l+m)$ en fonction de $H : (l+m)$, comparées aux valeurs expérimentales de Sizoo et de Kaya (*loc. cit.*), relatives à une série de barreaux

d'orientations variées, mais tels que n était inférieur à 0,1. Nous avons cependant utilisé également un barreau avec $n = 0,13$, mais nous avons alors effectué la correction donnée par la formule (18). Naturellement, nous n'avons tracé que les portions de courbe correspondant au mode III. Comme dans les exemples du paragraphe précédent, l'accord général de la théorie avec l'expérience est extrêmement satisfaisant.

Lorsque le champ extérieur atteint une valeur suffisante, l'une des deux phases se réduit à zéro et tous les domaines ne sont plus aimantés que suivant une seule direction, l'aimantation se faisant désormais suivant le mode IV. Pour compléter notre étude, nous allons étudier le détail de ce phénomène dans un cas important au point de vue expérimental : celui de disques de révolution (ellipsoïdes aplatis) dont le plan équatorial est perpendiculaire à un axe quaternaire du cristal.

9. **Aimantation des disques suivant les modes III et IV**. — Nous supposerons que le champ extérieur H, uniforme, est parallèle au plan équatorial du disque et qu'il fait un angle φ avec la bissectrice OC des deux axes quaternaires OX et OY que contient ce plan (*fig.* 7).

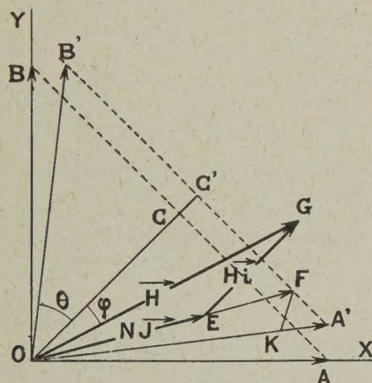


Fig. 7. — Diagramme des aimantations et des champs relatif à un ellipsoïde de révolution aplati dont le petit axe coïncide avec un axe quaternaire du cristal.

Nous savons déjà, d'après les résultats généraux du paragraphe 5, que, dans la phase initiale (mode I), l'aimantation est parallèle et proportionnelle au champ jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur

$$\mathcal{J}_r = \frac{\mathcal{J}_s}{l+m} = \frac{\mathcal{J}_s}{\sqrt{2}\cos\varphi}. \tag{19}$$

Il faut pour cela que le champ extérieur prenne la valeur $H_r = N\mathcal{J}_s : \sqrt{2}\cos\varphi$, en désignant par N le coefficient de champ démagnétisant du disque dans une direction perpendiculaire au petit axe. Lorsque $\vec{H}$ dépasse cette valeur, le champ intérieur $\vec{H_i}$ n'est plus nul et, puisqu'il s'agit d'un équilibre entre deux phases (mode III), il est dans le plan perpendiculaire à la bissectrice extérieure des deux axes OX et OY. Par raison de symétrie, il est donc dirigé suivant OC. Puisque $\vec{H}$ et $\vec{H_i}$ sont situés dans le plan XOY, il résulte de la relation

$$\vec{H_i} = \vec{H} - N\vec{\mathcal{J}}$$

que l'aimantation $\vec{\mathcal{J}}$ est également dans ce plan, mais elle n'est pas parallèle au champ appliqué $\vec{H}$: elle possède une composante $\mathcal{J}_N$, normale au champ, que nous nous proposons en particulier de calculer.

Représentons, sur la figure 7, les segments

$$\overline{\mathrm{OE}} = N\vec{\mathcal{J}}; \qquad \overline{\mathrm{EG}} = \vec{H_i}; \qquad \overline{\mathrm{OG}} = H.$$

Sous l'action du champ intérieur $\vec{H_i}$, l'aimantation spontanée de chacune des deux phases tourne légèrement de OA en OA′ et de OB en OB′, symétriquement par rapport à OC. Le vecteur OB′ est en équilibre sous l'action des forces magnétocristallines et du champ H_i. En désignant par θ l'angle de OB′ avec OC, on a, d'une part,

$$\mathrm{OC'} = \mathrm{OB'}\cos\theta,$$

tandis que, d'autre part, l'énergie totale du système s'écrit

$$W = \frac{K}{4}\cos^2 2\theta - \mathcal{J}_s H_i \cos\theta.$$

Elle est minimum pour $\frac{\partial W}{\partial\theta} = 0$, ce qui donne tous calculs faits,

$$H_i = \frac{2K}{\mathcal{J}_s}\cos\theta(2\cos^2\theta - 1), \tag{20}$$

relation qui détermine θ en fonction de H_i.

D'autre part, soumis au champ H_i, le disque se subdivise en domaines élémentaires aimantés, les uns suivant OA′, les autres suivant OB′. Selon les proportions relatives de ces deux catégories, l'extrémité M du vecteur OM, représentatif de l'aimantation moyenne, décrit la droite A′B′, comme nous l'avons expliqué plus haut à propos de la formule (10). Mais, par hypothèse, l'aimantation moyenne est dirigée suivant OE. Elle est donc égale à OF, en désignant par F l'intersection de OE avec A′B′. Projetons le contour $\overline{\mathrm{OG}} = \overline{\mathrm{OE}} + \overline{\mathrm{EG}}$ sur OC, nous obtenons la relation

$$\begin{aligned} H\cos\varphi &= N\overline{\mathrm{OC'}} + H_i \\ &= N\mathcal{J}_s\cos\theta + \frac{2K}{\mathcal{J}_s}\cos\theta(2\cos^2\theta - 1), \end{aligned} \tag{21}$$

qui relie le champ extérieur H à l'angle θ. Projetons, d'autre part, le même contour sur une perpendicu-

laire à OG, nous obtenons l'aimantation normale

$$\mathcal{J}_N = -\frac{1}{N} H_i \sin\varphi = -\frac{2K}{N\mathcal{J}_s} \sin\varphi \cos\theta (2\cos^2\theta - 1), \quad (22)$$

Ces deux relations relient $\mathcal{J}_N$ et H par l'intermédiaire du paramètre θ; le problème est donc résolu. Lorsque le champ intérieur est faible, OA′ est voisin de OA : on peut alors poser $\cos\theta = \frac{\sqrt{2}}{2} + \varepsilon$ où ε est très petit; en négligeant ε^2 et en éliminant ε entre (21) et (22), nous obtenons

$$\mathcal{J}_N = -\left(H - \frac{N\mathcal{J}_s}{\sqrt{2}\cos\varphi}\right) \frac{\cos\varphi \sin\varphi}{N\left(1 + \frac{N\mathcal{J}_s^2}{4K}\right)}. \quad (23)$$

Nous avons vu plus haut que l'aimantation normale restait nulle jusqu'à ce que le champ H atteigne la valeur $H_r = N\mathcal{J}_s : \sqrt{2}\cos\varphi$. La formule (23) nous montre qu'au-dessus, l'aimantation normale commence par être proportionnelle à $H - H_r$.

Il serait aussi facile de calculer maintenant la composante parallèle de l'aimantation ainsi que les proportions respectives des deux phases, mais ce serait sans intérêt. Remarquons simplement que les variations d'aimantation observées ici proviennent à la fois d'une rotation vraie de l'aimantation spontanée à l'intérieur des domaines et d'un changement dans la répartition des domaines aimantés suivant OA′ et OB′. A mesure que H croît le point F se rapproche de A′ et, à un certain moment, se confond avec lui. Tous les domaines sont alors aimantés suivant la direction OA′ et, dès lors, les changements d'aimantation proviennent uniquement d'une rotation réversible du vecteur OA′ sous l'action du champ H; il s'agit donc d'une aimantation selon le mode IV.

Le calcul de la composante normale dans ce dernier mode d'aimantation est classique [12] : rappelons-le très brièvement. L'énergie totale est la somme du terme d'énergie magnétocristalline

$$-K\cos 4\theta : 8$$

et de l'énergie dans le champ extérieur

$$-H\mathcal{J}_s\cos(\varphi - \theta).$$

Il n'y a pas à tenir compte de l'énergie due au champ démagnétisant, car il s'agit simplement ici de la rotation d'un vecteur, constant en module, suivant des directions dont le coefficient de champ démagnétisant est constant, l'énergie correspondante est donc également constante. L'énergie totale est minimum lorsque θ satisfait à la relation

$$K\sin 4\theta = 2H\mathcal{J}_s\sin(\varphi - \theta).$$

La composante normale est alors

$$\mathcal{J}_N = \mathcal{J}_s\sin(\varphi - \theta).$$

En résumé, dans un disque, la courbe de la composante normale de l'aimantation en fonction du champ extérieur comporte trois régions : une première région, correspondant au mode I, dans laquelle l'aimantation normale est nulle; une deuxième région, correspondant au mode III, dans laquelle elle augmente rapidement avec le champ à partir de zéro suivant les formules (21) et (22) et enfin une dernière région, correspondant au mode IV, dans laquelle elle diminue avec le champ suivant la formule établie dans l'alinéa précédent. Nous avons comparé ces résultats théoriques aux expériences de Webster [13] et de Honda et Kaya [14]. Les

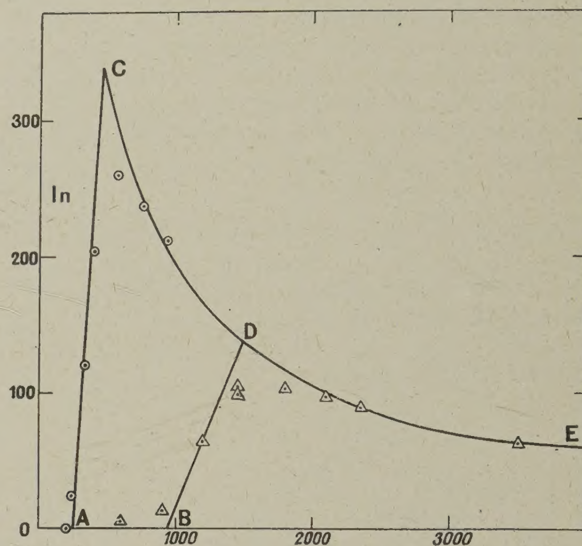


Fig. 8. — Composante normale au champ de l'aimantation, dans des disques taillés dans un des plans de base du cube. Les courbes en trait plein sont les courbes théoriques; les cercles se rapportent aux expériences de Honda et Kaya, les triangles à celles de Webster. En abscisses, on a porté le champ magnétique.

courbes de la figure 8 ont été calculées en adoptant $K = 4{,}3 \cdot 10^5$, $\mathcal{J}_s = 1\,710$ et en prenant, comme coefficients de champ démagnétisant, les valeurs théoriques $N = 0{,}734$ et $N = 0{,}190$ respectivement indiquées par ces auteurs. Les portions de courbe correspondant au mode I sont représentées par les segments OA et OB, celles qui correspondent au mode III par les segments AC et BD : elles dépendent de la valeur du champ démagnétisant, tandis que la portion de courbe commune CDE, correspondant au mode IV, en est indépendante. Les points expérimentaux se placent convenablement par rapport aux courbes théoriques et les écarts sont imputables tant aux impuretés et aux déformations du cristal qu'aux imperfections inévitables de la taille en ellipsoïde.

10. **Les subdivisions de la courbe d'aimantation.** — L'ensemble des résultats précédents

nous prouve ainsi que, dans le cas général (orientation quelconque des axes cristallins par rapport aux axes de l'ellipsoïde), la courbe d'aimantation d'un monocristal de fer ellipsoïdal se subdivise en quatre régions correspondant aux quatre modes d'aimantation prévus dans le Tableau I du paragraphe 4; ils se succèdent dans l'ordre indiqué, au fur et à mesure que le champ extérieur croît. Aux valeurs critiques du champ correspondant au passage d'un mode à un autre, l'aimantation ne subit pas de discontinuité : la courbe présente simplement un point anguleux indiquant une discontinuité de la dérivée première $d\mathcal{J} : dH$. L'importance relative des différentes régions est très variable selon l'orientation des axes du cristal. Pour certaines orientations privilégiées, un ou plusieurs modes peuvent même disparaître complètement.

Chacun de ces modes est caractérisé par l'existence d'un nombre bien déterminé de phases en équilibre, 6, 3, 2 ou 1, dont les volumes respectifs varient avec le champ; ces volumes sont calculables d'après les méthodes indiquées. La direction de l'aimantation spontanée de chacune des phases varie également avec le champ, sauf dans le mode I où elle coïncide avec un axe quaternaire.

Tous ces résultats, énoncés et précisés ici pour la première fois, ont été obtenus sans rien préjuger de la forme et des dispositions relatives des domaines élémentaires : c'est ce dernier problème que nous allons maintenant étudier en prenant pour base des faits expérimentaux. Nous étudierons tout spécialement les domaines correspondants aux modes II et III, au-dessus du premier coude de la courbe d'aimantation. En effet, comme nous l'avons fait remarquer à la fin du paragraphe 5, dans le mode I, au-dessous du premier coude, les proportions relatives des six espèces de domaines élémentaires ne sont pas déterminées dans un cristal idéal bien que l'aimantation résultante le soit : ce sont des accidents minimes, tensions, inclusions, etc., qui achèveront de fixer la répartition qui pourra ainsi être très variable d'un cristal à l'autre : le polissage par exemple joue un rôle considérable et modifie profondément la structure superficielle des domaines. C'est pourquoi nous nous limiterons provisoirement (1) ici à l'étude de la structure des domaines correspondants aux modes II et III, entièrement déterminée par la théorie exposée plus haut et beaucoup moins sensible aux perturbations. Quant au mode IV, la question ne se pose pas puisque, par définition, il ne possède qu'une seule espèce de domaines élémentaires. *(A suivre.)*

(1) Un mémoire ultérieur sera consacré à l'étude du mode I.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Z. f. Physik*, 1932, **74**, p. 295.
[2] *Phil. Mag.*, 1927, **4**, p. 641.
[3] *Physik. Z. der Sowjetunion*, 1935, **8**, p. 153.
[4] *Nature*, 1933, **132**, p. 517.
[5] *Cf.* Honda et Kaya, *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1926, **15**, p. 721 et 756. — Kaya, *Ibid.*, 1928, **17**, p. 639.
[6] *Z. f. Physik*, 1933, **84**, p. 705.
[7] *Nature*, 1933, **132**, p. 517.
[8] *Z. f. Physik*, 1931, **69**, p. 78; *Cf.* aussi Becker, *Ferromagnetismus*, p. 117.
[9 *Z. f. Physik*, 1933, **84**, p. 705.
[10] *Z. f. Physik*, 1929, **56**, p. 649.
[11] Akulov, *Z. f. Physik*, 1931, **69**, p. 78; *cf.* aussi Becker, *Ferromagetismus*, p. 117. Nous avons reproduit ce calcul dans le paragraphe 9.
[12] *Cf.* Becker, *Ferromagnetismus*, p. 122.
[13] *Proc. Roy. Soc. London*, 1925, **107**, p. 496.
[14] *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1926, **15**, p: 721.

SOLUTIONS. SOLUBILITÉ. V.

SOLUBILITÉS RÉELLES ET THÉORIQUES. COMPARAISON POUR LES NON ÉLECTROLYTES

Par E. DARMOIS.

Sommaire. — Les principes énoncés dans les exposés précédents sont comparés à quelques résultats expérimentaux. La solubilité des gaz, celle des liquides, puis des solides sont examinées successivement. Pour les gaz, on examine la nature de la chaleur de dissolution. Pour les liquides, on revient sur la démixtion à propos des solutions d'iodure stannique; on essaie d'expliquer l'existence d'une T. C. S. inférieure, que les théories genre Hildebrand n'expliquent pas. La solubilité des solides, traitée sur les exemples de l'iode et de l'iodure d'étain, montre que les solutions s'écartent de l'idéalité, mais pas d'une façon radicale; on est amené ainsi à la notion de « solutions régulières », déjà utilisée dans les exposés précédents. On indique ce qu'elle est devenue avec Guggenheim, qui a introduit la notion de « solutions strictement régulières » et qui a pu ainsi soumettre ces solutions à la mécanique statistique.

Il est intéressant maintenant de comparer les solubilités réellement observées à celles qui doivent se déduire des diverses lois ou règles énoncées précédemment. Hildebrand a fait une telle comparaison en détail en se plaçant surtout au point de vue de la pression interne; nous lui emprunterons un certain nombre de résultats, en complétant son exposé par diverses remarques.

Tableau I.

Solvant.	$\mu(D)$.	$\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}$.	He.	H_2 [1].	Ne.	N_2.	CO.	O_2.	Ar.
Idéal	0	0	–	–	1,7	10	11	16	21
Pentane	0	7,17	–	–	–	–	–	–	67,6
Éther	1,14	7,45	–	6,05	–	12,4	16,9	19,5	25,6
Cyclohexane	0	7,80	1,08	–	1,51	–	–	–	14,5
m. Xylène	0,46	8,10	–	4,0	–	6,1	8,9	–	11,2
CCl_4	0	8,54	–	3.2	–	6,8	9,9	7,1	–
Chloroforme	1,05	8,93	–	–	–	4,3	6,3	–	–
Acétone	2,8	–	1,01	2,9	1,51	5,3	7,8	8,4	8,1
Benzène	0	9,00	0,71	2,5	–	4,3	6,5	8,1	7,8
Chlorobenzène	1,56	9,52	–	2,0	–	4,2	6,3	7,9	–
CS_2	0	9,98	–	0,84	–	1,3	2,0	–	–
Méthanol	1,68	14,3	0,57	1,5	–	2,2	3,0	–	4,8
Eau	1,85	–	0,07	0,15	0,084	0,13	0,19	0,17	0,41

(1) La solubilité idéale pour He et H_2 est impossible à calculer à cause de la forte extrapolation.

A. Solubilité des gaz. — Gaz de faible polarité. — Dans le Tableau I, les solubilités sont évaluées en $x.10^4$ à 20° (exception pour Ar à 0°). On se reportera à Hildebrand pour la provenance des mesures et la difficulté de constitution d'un tel tableau; μ se rapporte au solvant.

Dans les solvants non polaires, la solubilité diminue quand la pression interne du solvant augmente. Les solvants polaires ont été soulignés dans le tableau; on voit que la régularité précédente ne joue pas complètement (*voir* par exemple la place de CS_2 et du méthanol). Cependant le pouvoir

dissolvant d'un liquide polaire lui assigne la même place quel que soit le gaz.

Just [1] a fait remarquer depuis fort longtemps (1901) que le rapport des solubilités de deux gaz semble assez constant dans tous les solvants, pour ceux toutefois dont les pressions internes ne sont pas trop éloignées.

Hildebrand a essayé d'appliquer l'équation (Exp. III) en admettant $D = \left(\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}\right)_1 - \left(\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}\right)_2$

L'extrapolation de p_0 peut être faite avec l'équation $RT \ln p_0 = \frac{A}{T} + B$; à la température d'ébullition, choisie de préférence à la température critique, on aura $RT \ln p_0 = A\left(1 - \frac{T}{T_{éb}}\right)$. Quand le gaz est très peu soluble, $x_2 \ll x_1$, pratiquement $\varphi_1 = 1$, l'équation $RT \ln \frac{p}{p_0} = v_2 \varphi_1 D^2$ s'écrit

$$\ln p = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{éb}}\right) + \frac{v_2}{RT} D^2,$$

c'est-à-dire

$$-\ln x_2 = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{éb}}\right) + \frac{v_2}{RT} D^2 \quad \text{(sous 1 atm).} \qquad (1)$$

Pour l'argon, on peut admettre $v_2 = 30$ et $\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v} = 4{,}50$ en passant aux log vulgaires et admettant pour l'argon $\frac{A}{4{,}57}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{éb}}\right) = 2{,}68$, on voit que la formule devient

$$-\log x_2 = 2{,}68 + 0{,}022\, D^2. \qquad (2)$$

Cette formule permet de calculer, à l'aide des $\left(\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}\right)$ des solvants, les valeurs suivantes :

	C_6H_6.	m.xylène.	Cyclohexane.
x_2 calc......	$7{,}5.10^{-4}$	10,8	12,0
x_2 obs	7,8	11,2	14,5

Tableau II.

T.	p_0.	$f(p=1)$.	$f_0(p=p_0)$.	$x=\frac{1}{p_0}$.	$x=\frac{f}{f_0}$
0°	3,66	0,984	3,44	27,3	28,6
20	6,62	0,986	8,04	15,1	16,34
40	11,30	0,989	10,1	8,7	9,79

Solubilités du chlore liquide. — La solubilité idéale résulte du p_0 à 0°. Pour l'avoir, on fait usage des fugacités de Cl_2 comme suit. Sous 1 atm à 0° et 100°, le poids de 1 l de Cl_2 est respectivement 3,220 et 2,329 g; dans la relation $v = \frac{RT}{p} - \alpha$, on calcule α égal à 380 et 160 ml respectivement. En interpolant, on trouve pour α à 20° et 40° les valeurs 335 et 290, ce qui permet de construire le Tableau II des solubilités idéales.

La solubilité réelle à 0° est donnée au Tableau III pour divers solvants.

Tableau III.

Solvant.	Heptane.	Cl_4Si.	Cl_4C.	Eau.	Idéal.
$\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}$	7,44	7,57	8,54	-	-
$100\, x_2$	27,0	28,8	29,8	0,75	28,6

La solubilité dans les trois premiers solvants est très voisine de la valeur idéale. De plus, la solubilité diminue quand la P. I. s'éloigne de celle du chlore (9,36). D'après Jakowkin, les pressions de vapeur partielles de Cl_2 dans $C\,Cl_4$ suivent bien la loi de Raoult. La solubilité dans l'eau est nettement inférieure aux autres, conséquence probable de la forte polarité et de la structure de ce solvant.

Tableau IV.

Solvant.	$\mu(D)$.	$\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}$.	$x.10^4$.
Idéal................	0	0	254 (*)
Acide d'amyle......	1,9	7,00	270
m.xylène	0,46	8,10	102
Acétone............	2,8	8,40	209
$C\,Cl_4$..............	0	8,54	100
Toluène............	0,37	8,32	107
Chloroforme........	1,05	8,93	125
Benzène............	0	9,00	91
Chlorobenzène......	1,56	9,52	93
$C_2H_4Br_2$..........	1,05	9,68	82
Nitrobenzène.......	4,08	9,52	113
Éthanol............	1,70	10,4	70
Méthanol...........	1,68	13,2	71

(*) ou 178 par $\frac{1}{p_0}$.

Solubilité de CO_2. — La solubilité idéale exige la connaissance à 20° de la pression de saturation : 56,3 atm d'après Villard; d'où $\frac{1}{p_0} = 0{,}0178$. D'autre part les mesures sur la compressibilité donnent pour moyenne de α entre 10 et 40 atm la valeur 0,152

Utilisant la formule (Exp. I) $\ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT}$, on calcule $\frac{\ln f}{56,3} = -0,356$. D'où $f = 39,3$. A cause de la valeur élevée de la pression, il vaut mieux employer $\frac{1}{f}$ comme solubilité idéale, ce qui donne $\frac{1}{f_0} = 0,0254$. Le Tableau IV donne, pour une série de solvants arrangés par P. I. croissante, les comparaisons ci-dessus.

Le caractère acide de CO_2 intervient pour sa solubilité dans certaines bases, comme le montre le Tableau V, qui donne, à côté de la constante de dissociation de la base, la solubilité à 15-20°.

Tableau V.

	K.	$x.10^4$.
Aniline	$3,2.10^{-10}$	55
o.toluidine	2,9	66
Pyridine	16,0	129

La solubilité dans l'eau est très faible, seulement 7.10^{-4}, malgré le caractère acide. La comparaison avec les solubilités du Tableau I montre que CO_2 est cependant beaucoup plus soluble dans l'eau que tous les gaz du tableau.

Un gaz polaire. L'ammoniac. — Le Tableau VI résume les quelques rares mesures faites sur ce gaz; il donne les solubilités à 0° et sous 1 atm, en fraction molaire $p_0 = 4,19$ atm.

Tableau VI.

Solvant.	Solubilité.	Solvant.	Solubilité.
Idéal	0,238	Éthanol	0,398
Toluène	0,0026	Méthanol	0,439
Éther	0,079	Eau	0,481

On voit que le caractère polaire du corps dissous intervient ici nettement; l'ammoniac est très peu soluble dans le toluène, corps non polaire; il l'est un peu plus dans l'éther, faiblement polaire et il se dissout fortement dans les trois autres solvants, tous nettement polaires. Dans l'eau, la solution présente de faibles propriétés basiques; elle contiendrait une faible proportion d'ions NH_4^+ et OH^-, ce qui a pour conséquence d'augmenter un peu la solubilité.

B. **Nature de la chaleur de dissolution des gaz.** — Le corps dissous étant à l'état liquide, il est nécessaire pour dissoudre un solide de démolir le réseau du corps. La signification de la chaleur de dissolution semble plus simple pour un gaz. Plusieurs auteurs ont appelé l'attention, même dans ce cas, sur une complication [2 à 5]. Pour faire entrer 1 mol en solution, il faut lui faire une place dans le solvant, c'est-à-dire écarter les unes des autres les molécules du solvant, donc travailler contre les forces intermoléculaires. L'énergie correspondante (de cavitation) doit être soustraite de l'énergie de dissolution pour donner la véritable énergie « d'accolement » solvant-corps dissous. Pour éviter l'intervention des forces entre molécules du corps dissous, on opérera en solution étendue; c'est le cas pour beaucoup de solutions gazeuses.

Le cas des solutions de gaz rares a été traité, d'abord par Lange et Watzel [4] pour les solutions aqueuses, puis par Eley [5] pour les solutions aqueuses et organiques. Trois méthodes ont été proposées pour le calcul de l'énergie de cavitation ΔE_c : 1° on suppose que, pour loger les N molécules d'une mole, on fait N cavités de volume v; on pose $Nv = \bar{v}$, où $\bar{v}$ est le volume molaire partiel du gaz. Eley adopte ensuite la formule thermodynamique $\Delta E_c = T\frac{\alpha}{\beta}\bar{v}$, où α est le coefficient de dilatation, β celui de compressibilité; il donne un tableau des valeurs de $\bar{v}$ pour les gaz du Tableau I, l'eau et les solvants organiques; 2° en admettant que la surface du liquide dans la cavité a la même constante capillaire que le liquide en masse, on aura $\Delta E_c = 45,4\left(\gamma - T\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)$; 3° enfin Lange et Martin [6] supposent que la formation d'une cavité de rayon r est analogue à celle d'une bulle de vapeur; ils posent $\Delta E_c = \Delta E_{vap}\left(\frac{r}{r_s}\right)^2$ où $\Delta E_{vap} = L - RT$; r_s est le rayon de la molécule de solvant.

Tableau VII.

Solvant.	r_s(A).	ΔE_c (cal kg/mol^{-1}).		
		(1).	(2).	(3).
Eau	1,4	0,32	5,31	13,1
Éthanol	2,0	0,86	2,01	6,0
Hexane	3,2	-	2,25	1,69
Chloroforme	2,6	0,94	3,00	2,73
Acétone	2,4	1,05	2,67	3,08
Éther	2,7	0,62	1,92	1,96
CCl_4	3,0	0,94	2,92	2,05
CH_3COOCH_3	2,4	1,04	-	2,87
C_6H_6	2,54	1,01	3,4	3,01

Les trois procédés donnent des résultats très différents comme le montre le Tableau VII, où ΔE_c se rapporte à $\bar{v} = 10$ cm³, $r = 1{,}58\ A$ (à 20° C).

Quand on introduit la molécule dans la cavité, il y a un dégagement d'énergie $-\Delta E_a$. Le changement d'énergie total pour la dissolution d'une mole de gaz sera $\Delta E_0 = \Delta E_c + \Delta E_a$. Le signe de ΔE_0 règle celui du coefficient de température de la solubilité; si $\Delta E_0 < 0$, le C. T. est positif et inversement. Körösy a signalé [2] une régularité concernant ce C. T.; il a trouvé que le C. T. est positif quand la la température critique est inférieure à 180° K et négatif quand $T_c > 180$° K. De même Uhlig [3] avait signalé (avec quelques erreurs) une régularité concernant la solubilité et la constante capillaire du solvant; il y aurait une relation linéaire entre ln, s et γ. On voit que $RT \ln s$ est en relation avec ΔE_0 et γ avec ΔE_c; la régularité d'Uhlig exprimerait donc que la variation d'énergie libre d'accolement est indépendante du solvant.

Quand on entre dans le détail des calculs, l'accord des différents auteurs est malheureusement mauvais. Eley donne de bonnes raisons pour expliquer que ΔE_0 doit être nulle pour l'eau à 4°; on peut facilement faire des cavités sans énergie appréciable grâce à la structure quasi réticulaire de l'eau; c'est ce qui expliquerait le gros désaccord entre les méthodes (1) et (3) pour le calcul de ΔE_c. Ce désaccord doit naturellement se répercuter dans la valeur de ΔE_a pour laquelle Lange et Eley donnent des valeurs très différentes. On doit donc accepter avec quelques réserves les conclusions que Lange tire de la grande valeur de ΔE_a; il y aurait de telles forces d'accolement entre l'argon et l'eau que Lange imagine des forces chimiques. Il ne semble pas douteux toutefois que l'idée des cavités rend compte de l'énergie de dissolution; celle-ci est donc de ce fait en relation avec la dilatation isotherme des liquides. Cette dernière corrélation avait déjà été exprimée autrement par Hildebrand à propos de ses recherches sur la P. I. quand il calculait $\left(\frac{dE}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p.$

C. **Solubilité des liquides**. — PROCÉDÉS DE CALCUL. — Ils sont dus à Hildebrand et ses élèves. Nous avons déjà vu, particulièrement à l'Exposé II, qu'un mélange liquide homogène peut se séparer en deux couches, soit au-dessous d'une certaine température (T. C. S. supérieure), soit au-dessus (T. C. S. inférieure); le premier cas est plus fréquent et c'est de lui qu'il sera question d'abord dans ce qui suit.

Nous supposerons de nouveau que le coefficient d'activité peut se mettre sous la forme

$$\ln\left(\frac{a_1}{x_1}\right) = \frac{bx_2^2}{RT}. \qquad (3)$$

On écrit que, à la T. C. S., pour les deux composants, on a $\frac{d \ln a}{dx} = 0$ et $\frac{d^2 \ln a}{dx^2} = 0$. Cela donne

$$\frac{d \ln a_1}{dx_1} - \frac{1}{x_1} + \frac{2bx_2}{RT} = 0, \qquad \text{d'où} \quad \frac{1}{x_1} = \frac{2bx_2}{RT},$$

$$\frac{d^2 \ln a_1}{dx_1^2} + \frac{1}{x_1^2} - \frac{2b}{RT} = 0, \qquad \text{d'où} \quad \frac{1}{x_1^2} = \frac{2b}{RT}.$$

Donc

$$x_1 = x_2 = 0{,}5 \qquad (4)$$

et

$$T_c = \frac{b}{2R}. \qquad (5)$$

Si l'équation (3) a été écrite

$$\log\left(\frac{a_1}{x_1}\right) = \frac{Bx_2^2}{RT}, \qquad (6)$$

on a

$$B = 0{,}434b, \qquad \text{c'est-à-dire } T_c = \frac{B}{0{,}87R}.$$

Pour les températures au-dessous de T_c, si l'on appelle a'_1 et a''_1 les activités du composant n° 1 dans les deux phases, a'_2 et a''_2 celles du n° 2, on a

$$a'_1 = a''_1, \qquad a'_2 = a''_2.$$

Si x'_1 et x''_1 sont les fractions molaires du n° 1 dans les deux phases, on a

$$\ln a'_1 - \ln x'_1 = \frac{b}{RT}x'^2_2, \qquad \ln a'_2 - \ln x'_2 = \frac{b}{RT}x'^2_1,$$

$$\ln a''_1 - \ln x''_1 = \frac{b}{RT}x''^2_2, \qquad \ln a''_2 - \ln x''_2 = \frac{b}{RT}x''^2_1.$$

Par soustraction

$$\ln x''_1 - \ln x'_1 = \frac{b}{RT}(x'^2_2 - x''^2_2)$$

et

$$\ln x''_2 - \ln x''_1 = \frac{b}{RT}(x'^2_1 - x''^2_1).$$

Comme

$$x'_1 + x'_2 = x''_1 + x''_2 = 1,$$

on en tire

$$\ln\frac{1 - x''_1}{x''_1} + \frac{2b}{RT}x''_1 = \ln\frac{1 - x'_1}{x'_1} + \frac{2b}{RT}x'_1 = c(\mathbf{T}).$$

Pour $T = T_c$, on a $x'_1 = x''_1 = 0{,}5$, donc $C = \frac{b}{RT}$ et finalement

$$\ln\frac{1 - x'_1}{x'_1} = \frac{b}{RT}(1 - 2x'_1), \qquad (7)$$

et la même équation pour x'_1. Si x'_1 est connu, on peut calculer T par (7) et réciproquement.

L'équation (3) n'est plus exacte si les volumes molaires des deux composants sont assez différents; on emploiera alors l'équation plus correcte

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \varphi_2^2 D^2. \qquad (8)$$

En répétant les calculs ci-dessus, on obtient

$$x_1^2 v_2(v_1 - v_2) - 2 v_1 v_2 x_1 + v_2^2 = 0. \quad (9)$$

On en tire, à $T = T_c$,

$$x_1 = \frac{v_1 - \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - v_1 v_2}}{v_1 - v_2}. \quad (10)$$

Quand $v_1 \to v_2$, $x_1 \to 0{,}5$ comme vu plus haut. On trouve ensuite

$$RT_c = \frac{2 x_1 x_2 v_1^2 v_2^2 D^2}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)^3}. \quad (11)$$

Si $v_1 \to v_2$, on retrouve $RT_c \to \frac{b}{2}$. On verra plus loin un autre mode de calcul utilisant la théorie des solutions régulières de Guggenheim.

Nous indiquerons maintenant les résultats obtenus en étudiant quelques systèmes.

Iodure stannique. — Il forme deux couches avec des hydrocarbures paraffiniques et avec Cl_4Si. Le Tableau VIII donne les T. C. S. de I_4Sn avec ces corps.

Tableau VIII.

Solvant.	t_c.	$x_2(I_4Sn)$.	v_1 à 25°.	v_1 à t_c.	$\frac{a_1^{1/2}}{v_1}$. 25°.	$\frac{a_1^{1/2}}{v_1}$. t_c.	$a_1^{1/2}$.	$a_2^{1/2}$.
Dicétyle	194	0,90	563	615	-	-	1148	-
i-Octane	195,3	0,52	166,2	207	6,81	5,55	1148	1490
n-Hexane	149,4	0,42	131,4	162,5	7,26	5,87	954	1505
Cl_4Si	139,0	0,40	115,3	139	7,53	6,25	869	1570
n-Heptane	136,9	0,48	147,6	174,0	7,36	6,24	1087	1515
n-Octane	132,0	0,50	163,6	188,5	7,50	6,50	1226	1565

En général v_1 et v_2 sont peu différents et x_2 est voisin de 0,50 à la T. C. S. Pour le dicétyle, exception nette; son v_1 à 194° est 615 et celui de l'iodure est 171. On essaie dans ce cas l'équation (9); on trouve 0,85 au lieu de 0,90 mesuré. C'est Cl_4Si qui est ensuite le plus différent avec $v = 139$; le calcul donne 0,44 au lieu de 0,40 mesuré. La concordance n'est pas mauvaise.

Le tableau montré que, si les T_c décroissent du dicétyle à l'octane *n*, les P. I. croissent; c'est qualitativement ce que donne l'équation (11). Pour calculer T_c par cette équation, on manque de données sur les densités qu'on doit extrapoler dans des intervalles trop grands; malgré cela les $a_2^{1/2}$ de la dernière colonne sont voisins et concordent avec la valeur 1405 tirée de la pression de vapeur.

Dice et Hildebrand ont montré que l'équation (7) n'est pas très bonne; ils en déduisent que, vers la T. C. S., il se forme des agrégats qui rendent douteuse la valeur du W qui a été mis à la base des calculs. L'équation (7) n'est bonne que pour les systèmes symétriques ($x_1 = x_2 = 0{,}5$ à la T.C.S.). C'est ce qui a été supposé plus haut pour le calcul de $C(T)$. Quand $x_1 \neq 0{,}5$, $C(T) \neq \frac{f}{RT}$ et il y a deux équations. L'octane donne exactement $x = 0{,}5$; avec une valeur convenable de b, on peut représenter convenablement toute la courbe de solubilité.

On trouvera dans Hildebrand d'autres exemples concernant les miscibilités du phosphore et du soufre fondus, avec d'autres concordances entre la théorie et l'expérience. Le cas classique du mélange aniline-hexane fournit toutefois un désaccord important. Dans ce cas, on a $T_c = 333°$; les P. I. sont respectivement 9,80 et 7,26; l'équation (11) donne $T_c = 195°$. Cet énorme désaccord est attribué à la formation de liaisons « *H* ». Ces liaisons semblent intervenir sans aucun doute dans les mélanges avec l'eau.

Solubilités des liquides dans l'eau. — Dans le tableau de l'Exposé IV, nous avons déjà donné quelques solubilités et nous avons discuté à cet endroit la raison de ces solubilités. Alors que Hildebrand n'attribue aucune importance au moment électrique, et qu'il invoque les liaisons « *H* », il semble que la polarité intervient à petite distance.

Démixtion dissimulée. — Le terme est de Timmermans et la notion se déduit de l'étude de mélanges d'analogues. Le système hexane-aniline a une T. C. S. supérieure à 64°; le système cyclohexane-aniline à 31° et le système hexane-nitrobenzène à 21°. On peut en déduire par analogie que le système cyclohexane-nitrobenzène doit avoir sa T. C. S. aux environs de 0°. Effectivement, par surfusion du cyclohexane, on a pu l'observer à — 5°. On peut donc dire qu'à la température ordinaire le mélange homogène C_6H_{12}—$C_6H_5.NO_2$ est proche

d'un domaine de démixtion; il doit présenter des anomalies qui reflètent cette proximité. La pression de vapeur aura dans des conditions une déviation généralement positive et l'on pourra tomber sur un azéotrope négatif; exemple hexane-iodure d'éthyle. Une chaleur de mélange fortement négative (absorption de chaleur) étant toujours liée à la proximité d'une T. C. S. supérieure, la mesure d'une telle chaleur fera conclure à la démixtion dissimulée.

Nous avons vu (Exp. IV) l'influence d'un troisième composant sur la solubilité mutuelle de deux liquides non miscibles. Quand ce nouveau composant est plus soluble dans l'un des deux premiers que dans l'autre, il y a élargissement du domaine de démixtion et diminution de la solubilité mutuelle. Cet effet persistera évidemment si la démixtion est dissimulée.

Cas d'une T. C. S. inférieure. — Les considérations précédentes peuvent se résumer ainsi. Sous la forme $\log \gamma_1 = Ax_2^2$ (Exp. II), avec des valeurs convenables de $A > 0$, on explique la séparation en deux couches. D'autre part la théorie de Hildebrand (Exp. III) permet de montrer que A est toujours positif pour une action physique des deux espèces de molécules. Le calcul de A conduit à une variation en raison inverse de T, d'où les résultats qui précèdent.

Pour la T. C. S. inférieure, il faut des déviations qui augmentent au contraire avec T. Si l'on garde des déviations positives et de la forme Ax_2^2, il faut que A varie dans le même sens que T, d'où la nécessité d'une théorie tout à fait différente. K. L. Wolf a émis l'idée [7] que, à basse température, le mélange homogène contient deux espèces de « supermolécules »; l'une des deux se dissocierait, d'où coexistence de deux espèces moins semblables et diminution de la solubilité. Le problème est alors celui du mélange d'une espèce provisoirement normale (celle qui reste associée) avec une autre qui est seulement en partie associée. C'est le problème que Dolezalek a traité (Exp. III) pour expliquer les déviations positives. Wolf s'est contenté d'une vue qualitative. En reprenant la théorie de Dolezalek, nous supposerons que c'est la substance n° 2 qui est partiellement associée, n_1 moles du n° 1 sont mélangées à n_2 moles du n° 2, n moles de composé double étant formées. En appelant a_1, a_2, a les activités des trois espèces, on admettra que leur mélange est quasi idéal comme déjà vu, de plus la loi d'action de masses donne

$$a = K a_2^2. \qquad (12)$$

L'élimination de n entre les équations donne finalement la valeur de a_2

$$a_2 = (1 + \sqrt{k}) \frac{-r_1 + \sqrt{r_1^2 + 2kr_1 + k}}{2kr_1 + k - r_1 + \sqrt{r_1^2 + 2kr_1 + k}} \qquad (13)$$

où $k = 4K + 1$ et $r_1 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}$.

On forme ensuite le quotient $\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}$ et, comme les déviations de Raoult sont positives, on peut poser $\gamma_2 = 1 + \varepsilon$, d'où ε qu'on développe suivant les puissances croissantes de x_1.

En gardant seulement le premier terme de ce développement, on aura $\ln \gamma_2 = \varepsilon$; on trouve ainsi

$$\ln \gamma_2 = \frac{k-1}{2(k+\sqrt{k})} x_1^2. \qquad (14)$$

Le coefficient de x_1^2 est bien positif puisque $K > 0$. Pour que les déviations augmentent avec T, on voit de suite qu'on doit avoir $\frac{dk}{dT} > 0$, c'est-à-dire $\frac{dK}{dT} > 0$. Or la formule connue $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT}$ exige alors que Q, chaleur de formation du complexe, soit négative. Autrement dit la formation du corps associé doit être endothermique et sa quantité doit augmenter avec T. Si l'on suppose que Q est constant dans l'intervalle de température considéré, on pourra poser

$$K = P e^{\frac{Q}{RT}}. \qquad (15)$$

Les valeurs habituelles des chaleurs de formation de ces sortes de composés sont assez faibles pour qu'on puisse, en première approximation, poser $K = P\left(1 + \frac{Q}{RT}\right)$, où $Q < 0$. Finalement, $\ln \gamma_2$ se met sous la forme

$$\ln \gamma_2 = \left(\alpha - \frac{\beta}{T}\right) x_1^2, \qquad (16)$$

où l'on trouverait facilement les valeurs de α et β en fonction de P.

On a bien ainsi des déviations qui augmentent avec T. Si l'explication a quelque valeur, on voit qu'elle est exactement l'inverse de celle proposée par Wolf. C'est la polymérisation de l'un des corps qui diminue sa solubilité. A température encore plus élevée, le deuxième se polymériserait à son tour, d'où la T. C. S. supérieure. Les calculs des paragraphes précédents s'appliquent à la forme (16) de $ln\, \gamma_2$. En particulier (7) deviendrait

$$\ln \frac{1 - x'_1}{x'_1} = \left(\alpha - \frac{\beta}{T}\right)(1 - 2x'_1). \qquad (17)$$

Cette théorie est naturellement très approximative et il faudrait probablement aller plus loin dans les développements en série. De plus, il faut se rappeler les objections faites à la théorie de Dolezalek dans le cas des déviations positives. Nous donnons maintenant des résultats de Prigogine utilisant l'association « supérieure ». Ils ne sont pas plus encourageants.

Si l'on tient compte de l'association « supérieure » du corps associé, comme l'a fait Prigogine [8], on voit que l'activité de l'alcool dans $C\,Cl_4$ est représentée par une courbe avec de grandes déviations.

Dans une communication privée, I. Prigogine arrive au résultat suivant : « il est impossible de rendre compte de la démixtion en imaginant une association conformément à la loi simple de Mecke et Kempter. Il est possible qu'une autre loi d'association favorisant davantage la formation de grands complexes conduise à la déviation, mais en attendant il faut réserver tout jugement à ce sujet. »

Il n'est pas non plus exclu qu'il puisse s'agir de déviations négatives. Sous la forme $\log \gamma_1 = -Ax_2^2$ quel que soit A il ne peut y avoir de points d'inflexion dans la courbe de a_1 en fonction de x_1. Nous avons dit (Exp. II) que de telles inflexions avaient lieu avec des valeurs convenables de A et B et pour une formule du type $\log \gamma_1 = Ax_2^2 + Bx_2^3$.

Dans ce cas on peut penser à la formation, également envisagée par Dolezalek, d'une combinaison. Qualitativement, la combinaison aurait lieu à basse température et se dissocierait à température plus élevée, d'où la possibilité d'une démixtion. Si l'on reprend de même le calcul de Dolezalek (Exp. III), en posant $k = \frac{4K}{K+1}$, on trouve cette fois

$$\ln \gamma_1 = -k\frac{x_2^2}{2} - \frac{3k^2}{8}x_2^3 - \frac{7k^3 + 8k^2 + 16k}{32}x_2^4 \dots \quad (18)$$

Pour avoir une déviation qui augmente avec T, il faut que $\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T} > 0$, ce qui exige de nouveau $\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}T} > 0$. et une chaleur de formation négative. Cette nouvelle hypothèse est encore moins intéressante que l'autre.

Les couples qui donnent des domaines de démixtion fermés sont assez rares : eau nicotine; *m*-toluidine-glycérine. Il s'agit nettement de corps réputés associés et le premier genre d'explication serait plus plausible. Nos calculs supposent les mélanges quasi idéaux, ce qui est probablement inexact.

D. **Solubilité des solides**. — Nous emprunterons de nouveau à Hildebrand les résultats concernant les solubilités de l'iode et de l'iodure d'étain. On se reportera à son livre pour celles du phosphore et du soufre.

Solutions d'iode. — Les solutions d'iode peuvent avoir diverses couleurs : violettes dans l'hexane, jaunes dans l'eau, brunes dans l'alcool, etc. Il semble que la couleur « normale » est celle des solutions violettes. C'est de ces solutions seules qu'il sera question ici, les autres renfermant probablement des espèces moléculaires plus compliquées.

La solubilité idéale est déduite de l'équation de Schröder-Le Chatelier. On y fait $T_f = 387°,2$ et $L_1 = 4010$ cal.

On trouve ainsi $x_2 = 0{,}1212$. La figure 1 [1] donne, en fonction de $\frac{1}{T}$, $\log x_2$ pour divers solvants qu'on retrouvera dans le Tableau IX.

[1] Hildebrand, p. 154.

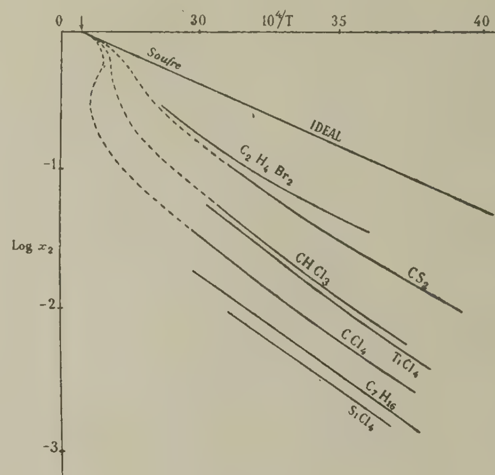


Fig. 1.

La courbe idéale est suivie par les solutions dans le soufre fondu; les autres courbes s'écartent et forment une famille que Hildebrand considère comme *solutions régulières*. On leur applique l'équation vue à l'Exposé III pour calculer, à 25° $\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_2^{\frac{1}{2}}$ à partir des solubilités mesurées; on admet $v_2 = 59$ cm³. On y voit que $\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_2^{\frac{1}{2}}$ est bien constant, même pour les solvants polaires (soulignés). La moyenne de ces valeurs est 13,67; elle est très voisine de la valeur 13,6 déduite des données de pression de vapeur.

Tableau IX.

Solvant.	x_2.	$\left(\frac{\Delta F}{v}\right)_1^{\frac{1}{2}}$.	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_2^{\frac{1}{2}}$ calc.
n-Hexane	0,00456	7,44	13,67
$SiCl_4$	0,00499	7,57	13,71
i-Octane	0,0592	7,50	13,51
n-Heptane	0,00679	7,45	13,35
CCl_4	0,01147	8,54	13,99
$TiCl_4$	0,0215	8,70	13,52
$CHCl_3$	0,0228	8,93	13,71
CS_2	0,0576	9,98	13,82
$CHBr_3$	0,0616	10,1	13,78
$C_2H_4Br_2$	0,0782	9,86	(13,03)
Idéal	0,212	0	-

Pour représenter les courbes en $\frac{1}{T}$, on se contente de l'équation $RT \log\left(\frac{x_2^i}{x}\right) = kx_1^2$; les valeurs de k calculées sont en effet assez constantes, à savoir 189 pour CS_2, 300 pour $CHCl_3$, 390 pour CCl_4. C'est à l'aide de cette équation qu'ont été calculées les parties de courbes en pointillé, qui rejoignent la courbe idéale au point marqué d'une flèche et qui est le point de fusion de l'iode.

Solutions de I_4Sn. — Mêmes notations pour la figure 2 et le Tableau X. On admet $v_2 = 151$ cm³

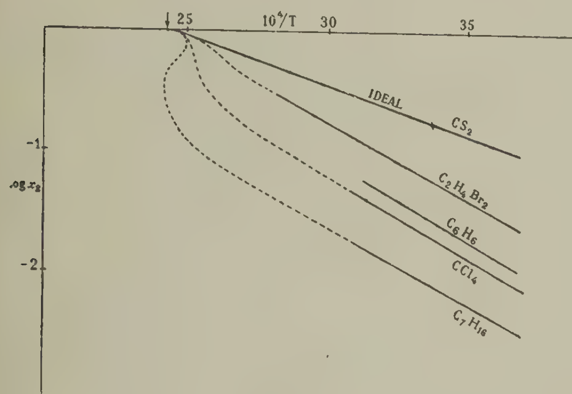


Fig. 2.

à 25°; $T_f = 416{,}6$; $l_f = 3775$ cal, ce qui donne $x_2 = 0{,}164$. Les courbes pointillées ont été calculées par la même équation simplifiée, avec k égal à 174 pour $C_2H_4Br_2$, 315 pour CCl_4, 436 pour C_7H_{16}.

Tableau X.

Solvant.	x_2.	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_1$.	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_2$ calc.
Cl_4Si	0,00382	7,57	11,42
n-Heptane	0,00553	7,45	11,11
Éther	0,00690	7,45	11,01
CCl_4	0,01459	8,54	11,69
$CHCl_3$	0,01692	8,93	11,97
C_6H_6	0,02181	9,00	11,92
Toluène	0,02507	8,64	11,44
m-Xylène	0,02538	8,10	10,89
$C_2H_4Br_2$	0,04714	9,68	12,09
CS_2	0,1464	9,98	10,94

La moyenne des valeurs de $\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_2^{\frac{1}{2}}$ est 11,44, alors que la valeur calculée à partir des données de pression de vapeur est seulement 9,32.

Solutions de naphtalène. — Elles ont été étudiées par Scatchard [9], qui a comparé les solubilités calculée et mesurée. Elles sont reproduites dans le Tableau XI.

Tableau XI.

Solvant.	v_1.	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)_1$.	x_2 mesuré.	x_2 calculé.
Idéal	–	–	–	0,261
C_6H_5Cl	101,63	93,4	0,256	0,256
Benzène	88,89	83,9	0,241	0,240
Toluène	106,31	81	0,224	0,228
CCl_4	96,45	76,1	0,205	0,210
Hexane	130,47	54,2	0,090	0,067
Aniline	91,06	154,5	0,130	0,110
Nitrobenzène	101,95	143,1	0,243	0,158
Acétone	73,34	97,0	0,183	0,260
n-butanol	91,45	123,7	0,0495	0,232
Méthanol	40,44	213,7	0,0180	0,00075
Acide acétique	57,23	172,6	0,0456	0,0540

On a admis pour le calcul $v_2 = 123$ cm³ à 20°. Les substances polaires ont été soulignées dans la Table.

Retour sur les solutions régulières. — Nous avons donné (Exp. I) la définition des solutions régulières selon Hildebrand. Il a été jusqu'ici impossible d'appliquer à ces solutions les procédés de la mécanique statistique. Aussi Guggenheim a-t-il proposé de restreindre la notion de solution régulière [10]. Selon cet auteur, les solutions *strictement régulières* satisfont aux conditions suivantes : 1° les deux espèces A et B qui se mélangent ont, à l'état pur, le même mode d'arrangement, c'est-à-dire la même coordinence [11]; 2° les volumes moléculaires sont assez voisins pour que le mélange ait, lui aussi, le même mode d'arrangement; d'après Bernal, avec des molécules sphériques, les diamètres ne doivent pas différer de plus de 25 pour 100; 3° le rapport des volumes libres (espace entre molécules) ne diffère pas de l'unité de plus de 30 pour 100; 4° dans le mélange à température et pression données, les volumes molaire et libre des deux liquides restent identiques à ceux à l'état pur; 5° dans une configuration de volume

$$V = n_A v_A + n_B v_B,$$

l'énergie potentielle W provient des contributions des paires de voisins immédiats.

Si l'on admet ces hypothèses, on peut employer la mécanique statistique. Grâce à l'hypothèse 2°, on peut échanger une molécule du liquide pur A

et une molécule du liquide pur B et obtenir ainsi une nouvelle configuration où les autres molécules restent intactes. On introduit d'autre part une énergie de mélange W_{12} telle que, dans l'échange précédent, l'augmentation d'énergie potentielle soit $2W_{12}$. Pour les solutions idéales, on a d'abord les cinq conditions ci-dessus et en plus $W_{12} = 0$. La théorie redonne dans ce cas l'entropie de mélange

$$\Delta S = n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}$$

et les formules de Raoult sous la forme

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad \text{et} \quad p_2 = p_2^0 x_2.$$

Pour les solutions régulières non idéales, on utilise successivement deux approximations. La première est celle d'Hildebrand, où le mélange est complètement au hasard. On a alors $\Delta S_r - \Delta S_i = 0$ et l'on trouve des pressions partielles sous la forme

$$p_1 = p_1^0 x_1 e^{\frac{w_{12} x_2^2}{kT}} \tag{19}$$

et la formule analogue. On en déduit

$$\log \gamma_1 = \frac{w_{12}}{RT} x_2^2. \tag{20}$$

C'est une formule analogue à celle que Hildebrand écrit avec des fractions en volume; nous avons signalé la polémique entre les deux auteurs à ce sujet. L'écart à l'idéalité dépend du rapport $\frac{W_{12}}{kT}$ et ce rapport n'est pas nécessairement positif; s'il est négatif, *la déviation est négative;* c'est un progrès sur la théorie de Hildebrand d'après ce que nous avons dit plus haut. En faisant une construction analogue à celle de l'Exposé II, on retrouve le cas de la démixtion pour $\frac{W_{12}}{kT} \geqq 2$, c'est-à-dire uniquement pour des $W_{12} > 0$. Une deuxième approximation plus poussée donne la formule

$$p_1 = p_1^0 x_1 \left[\frac{\beta - 1 + 2x_1}{x_1(\beta + 1)} \right]^{\frac{z}{2}} \tag{21}$$

et la formule analogue, où z est la coordinence de A et B dans le liquide pur et

$$\beta = \left[1 + 4x_1 x_2 \left(e^{\frac{2w_{12}}{zkT}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Dans (21) on peut effectuer un développement suivant les puissances de $\frac{W_{12}}{zkT} = u$.

On trouve ainsi

$$\frac{2}{z} \ln \gamma_1 = 2ux_2^2 + 2u^2 x_2^2 (1 - x_2)(1 - 2x_2) + \ldots \tag{22}$$

Le premier terme du développement reproduit celui de la théorie simplifiée. (22) donne des résultats analogues à (20). Si l'on opère directement sur les formules (21) pour écrire les conditions $\frac{d \ln a}{dx_1} = 0$ et $\frac{d^2 \ln a}{dx_1^2} = 0$, on trouve, à cause du rôle analogue joué par A et B, que l'inflexion a lieu pour $x_1 = x_2 = 0{,}5$. Elle correspond de plus à $u = \ln \frac{z}{z-2}$, c'est-à-dire à

$$\frac{w_{12}}{kT} = z \ln \frac{z}{z-2}. \tag{23}$$

Cette formule donne la T. C. S. supérieure ($W_{12} > 0$) quand z est connu. Avec des (z) variant de 4 à 12, $\frac{W_{12}}{RT}$ varie de 2,76 à 2,18.

La théorie ne donne aucun renseignement sur l'explication d'une T. C. S. inférieure, au moins tant qu'on suppose W_{12} et z constants quand T varie, ce qui a été supposé pour effectuer les dérivations et pour l'établissement de (23). En réalité l'arrangement des molécules dans les liquides varie avec la température; le nombre Z des voisins immédiats d'une molécule d'eau varie de 4,4 à 4,9 entre 1°,5 et 83° [11]. La densité de l'arrangement variant, les interactions des types AA, BB et AB varient; W_{12} variera si l'interaction (AB) diffère beaucoup des deux autres; nous avons déjà fait intervenir ces différences à propos de la loi de Raoult. En admettant toujours une symétrie approximative entre A et B, on peut voir que $\ln \gamma_1$ est à peu près $\frac{Z}{2} \ln \frac{2\beta}{\beta + 1}$, β est d'autre part voisin de $e^{+\frac{W_{12}}{2ZRT}}$. Pour $W > 0$, $\beta > 1$, $\ln \gamma_1 > 0$; l'anomalie doit augmenter avec T au voisinage d'une T. C. S. inférieure, donc $\ln \gamma_1$ doit augmenter; cela se réalisera si Z et β augmentent, ce qui exige que W_{12} augmente plus vite que le produit ZT. Si l'on peut considérer Z comme à peu près constant et si $W = AT^n$, cela revient à dire que $n > 1$. Pour $W < 0$, $\beta < 1$, $\ln \gamma_1 < 0$; il faut que $\ln \gamma_1$ diminue, si l'on pose $W = -AT^n$, on doit avoir de nouveau $n > 1$. Il semble que les T. C. S. inférieures correspondent au cas où $W < 0$.

Tous ces développements utilisent la notion de solution strictement régulière et en particulier l'hypothèse 2°; cette supposition est probablement incorrecte dans la plupart des cas. Guggenhein a pu traiter le cas $v_1 = 2v_2$ et montrer que, même en l'absence de chaleur de mélange, il y a déviation par rapport à la loi de Raoult si les deux molécules sont de grosseurs nettement différentes.

Touchant ce dernier point, Hildebrand et Sweny [12] ont montré que la forme de la molécule pouvait avoir de l'importance. C_6H_{14} et $C_{16}H_{34}$ donnent des mélanges idéaux dans tout le domaine de concentration; cela tient très probablement à la forme linéaire des molécules qui s'arrangent en faisceaux parallèles. Pour le moment il est difficile

de dire, faute de résultats expérimentaux précis, si les déviations à la loi de Raoult viennent de la taille différente des deux molécules mélangées ou de l'existence d'une énergie de mélange.

Autres recherches sur les solutions strictement régulières. — I. Prigogine, dont le *Journal de Physique* a publié récemment une contribution importante à l'étude de l'état liquide, vient de terminer un travail où il s'occupe de l'Azéotropie. Ce travail paraîtra incessamment dans le *Journal de Physique;* on y verra qu'il est possible, en admettant que les deux phases d'un système azéotropique sont strictement régulières, de traiter d'une façon simple et complète la thermodynamique de l'Azéotropie. Même dans les cas où la théorie n'est pas quantitative, Prigogine arrive à expliquer ainsi les règles de Roozeboom et Lecat.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Just, *Zeits. physik. Chem.*, 1901, **37**, p. 342.

[2] Körösy, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 416.

[3] Uhlig, *J. physical Chem.*, 1937, **41**, p. 1215.

[4] Lange et Watzel, *Zeits. physik. Chem.*, 1938, **182** A, p. 1.

[5] Eley, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, p. 1281.

[6] Lange et Martin, *Zeits. physik. Chem.*, 1938, **180** A, p. 238.

[7] K. L. Wolf, *Zeits. physik. Chem.*, depuis 1934.

[8] Prigogine, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1941, **50**, p. 153.

[9] Scatchard, *Chem. Rev.*, 1931, **8**, p. 329.

[10] Fowler et Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1939.

[11] E. Darmois, *L'état liquide de la matière*, 1943.

[12] Hildebrand et Sweny, *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, p. 297.

ERRATUM

relatif à l'article de M. L. Herman et Mme R. Herman : Remarques sur les coefficients d'absorption apparents d'une bande résoluble en raie

(*J. de Phys.*, 1944, série VIII, t. **5**, p. 196).

Page.	Colonne.	Ligne.	Lire :	Au lieu de :
196	2	18	$e^{-kl} = 1 - \frac{I_a}{I_0}$	$e^{-kl} = I - \frac{I_a}{I_0}$
197	2	6	(*fig.* 1)	(*fig.* 2)
197	2	32	(*fig.* 2)	(*fig.* 3)
197	2	39	figure 2	figure 3
198	1	8	figure 3	figure 4
198	2	15	(*fig.* 4)	(*fig.* 5)
199	1	6	Intercaler entre « ... en fonction de $c^{1,3}$ » et « on ne trouve pas... » : (*fig.* 4 *bis*)	
199	1	25	(*fig.* 5)	(*fig.* 6)
199	2	4	Intercaler après « ... l'effet de 10 raies » : (*fig.* 7)	
199	2	5	(*fig.* 8 et 9)	(*fig.* 7)
200	1	28	$k_0 \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$	$k_0 \frac{I}{\sqrt{T}}$
200	2	1	$k_1 \sim \frac{\sqrt{T}}{\Delta\nu^2}$	$k_1 \frac{\sqrt{T}}{\Delta\nu^2}$
200	2	5	(*fig.* 9 *bis*)	(*fig.* 8)

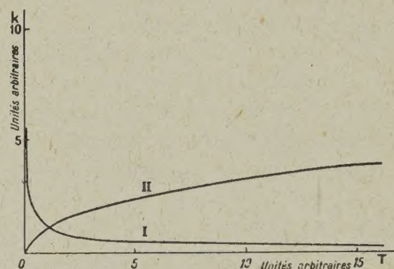


Fig. 9 *bis.* — La courbe I représente les variations *relatives* de k_0 avec la température T, la courbe II, celles de k_1.

Page.	Colonne.	Ligne.	Lire :	Au lieu de :
200	2	10	(*fig.* 11)	(*fig.* 9)
200	2	16	Après « ... Barbier et Chalonge » (*fig.* 10)	
200	2	22	(*fig.* 12)	(*fig.* 10)
201	1	15	$\frac{1}{\Delta\nu^2}$	$\frac{I}{\Delta\nu^2}$
201	2	4	»	»
201	2	20	»	»

SUR LA MONTRE OSCILLANTE

Par P. MESNAGE.
Institut de Chronométrie de Besançon.

Sommaire. — Exemple d'oscillations entretenues d'un oscillateur primaire (balancier d'une montre) couplé à un secondaire passif (la montre elle-même montée en pendule bifilaire), où les paramètres définissant le couplage sont facilement mesurables. Les formules théoriques apparaissent alors comme une bonne approximation *quantitative* des fréquences observées. Mais les faits sont sensiblement plus compliqués que ne le prévoit la théorie qui suppose *linéaires* les équations et en particulier celle de l'oscillateur autoentretenu.

La théorie des vibrations d'un oscillateur entretenu (primaire) couplé à un système oscillant passif (secondaire) est exposée en de nombreux endroits (1). Ses prévisions ont été souvent et bien vérifiées avec des oscillateurs électriques de haute fréquence ou avec des montres (2) : on a notamment constaté l'existence de régimes instables lorsque le degré de couplage dépasse une certaine valeur. Mais ces vérifications restent qualitatives : on est satisfait de trouver des courbes qui ont la forme de la courbe théorique. L'intérêt d'une étude plus poussée et d'une vérification quantitative est le suivant : on suppose *linéaires* les équations différentielles des oscillateurs, ce qui n'est pas exact. Il y a lieu de voir quelle est la répercussion sur les oscillations autoentretenues de deux systèmes couplés, du défaut de linéarité qui provient en particulier de l'existence même de l'entretien.

L'emploi d'une montre, dont le balancier est le primaire, pouvant osciller en pendule de torsion (constituant le secondaire) est très indiqué pour cette étude. Non seulement la mesure des fréquences est facile, mais le *coefficient de couplage* entre les deux oscillateurs est facile à calculer, au contraire de ce qui a lieu avec des circuits électriques faiblement couplés. Il suffit en effet d'écrire les équations de Lagrange des oscillateurs supposés libres et sans amortissement, pour trouver une équation aux ω identique à celle de deux circuits couplés par induction où le coefficient de couplage k^2 est remplacé par le rapport $\frac{I_1}{I}$, des moments d'inertie du balancier et de l'ensemble (3). Dès lors la théorie est applicable sans autre précaution et l'on aboutit à la relation

$$\frac{y-1}{y-x} = \frac{k^2 y^2}{y\eta^2 + (y-x)^2}, \qquad (1)$$

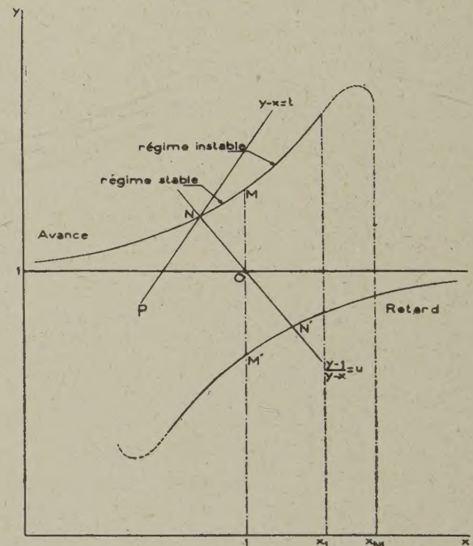


Fig. 1.

où les variables réduites x et y ont la signification

$$x = \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2}, \qquad y = \frac{\omega^2}{\omega_1^2},$$

$I = I_1 + I' + ma^2$ étant le moment d'inertie de l'ensemble par rapport à O. Les équations de Lagrange sont alors les suivantes :

$$I_1\varphi'' + I_1\theta'' + K_1\varphi = 0, \qquad I_1\varphi'' + I\theta'' + K\theta = 0,$$

en cherchant des solutions sinusoïdales pour θ et φ, on trouve que leurs pulsations ω sont racines de l'équation

$$(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega_2^2 - \omega^2) - \frac{I_1}{I}\omega^4 = 0.$$

(1) Par exemple, *Radioélectricité* de MESNY, t. I, Chap. VII.

(2) MERCIER et LOUDETTE, *Journal de Physique*, 1943, p. 142. JACQUEROD et MÜGELI, *Journal suisse d'horlogerie*, mai 1926.

(3) θ étant l'élongation du secondaire d'axe O, φ celle du balancier d'axe O', I_1 le moment d'inertie du balancier, I' celui du reste par rapport à O, m la masse du balancier, et $OO' = a$, on a :

$$2T = I_1(\theta' + \varphi')^2 + ma^2\theta'^2 + I'\theta'^2 = I_1\varphi'^2 + 2I_1\theta'\varphi' + I\theta'^2,$$

ω pulsation des oscillations observées; ω_1 pulsation de la montre immobile; ω_2 pulsation propre du secondaire et $\eta = \frac{\delta}{\pi}$, δ décrément du secondaire.

Pour la construction de la courbe dans le voisinage de la résonance ($x = 1$), on peut (*fig.* 1) :

a. Remplacer l'expression correcte ci-dessus par la suivante :

$$\frac{y-1}{y-x} = \frac{k^2}{\eta^2 + (y-x)^2} \qquad (2)$$

et construire la courbe en la coupant par des droites PN, $y - x = t$;

b. Avec Mercier et Loudette, conserver l'expression complète et couper par des droites NN′ pivotant autour du point O : comme il n'y a que deux points de la courbe en dehors de O sur une telle droite, ils sont donnés par une équation du second degré.

Dans la suite, je représenterai la courbe en faisant subir à une moitié une symétrie par rapport à O, de façon à amener l'une sur l'autre les branches « avance » ($y > 1$) et « retard » ($y < 1$). Dans l'approximation *a* elles se superposent exactement; avec la construction correcte *b* elles sont si voisines que même sur une épure à grande échelle (1 cm = 0,0001 pour y) la distance des courbes ne dépasse presque nulle part 1 ou 2 mm.

J'ai utilisé une montre ancre de bonne qualité suspendue à un pendule bifilaire, dont la période se règle en écartant plus ou moins par une vis à pas contraires les points d'attache supérieurs des fils. On réalise ainsi une variation continue de ω_2 qui n'apporte que le moins possible de perturbation au mouvement du pendule, disposition destinée à favoriser l'observation des régimes instables. Le décrément du bifilaire est mesuré en observant, montre arrêtée, la décroissance des amplitudes lues sur une règle de galvanomètre. La constance du décrément ne s'observe que pour les petites amplitudes; pour les grandes, l'amortissement est plus rapide.

Tableau I.

$k^2 = 0{,}89.10^{-4}$.			$k^2 = 1{,}4.10^{-4}$.			$k^2 \doteq 2{,}83.10^{-4}$.		
$x - 1$.	α.	$y - 1$.	$x - 1$.	α.	$y - 1$.	$x - 1$.	α.	$y - 1$.
−0,102	A 50	+ 1,16.10⁻³	−0,125	A 53	+ 1,24.10⁻³	−0,260	A 55	+ 1,30.10⁻³
−0,022	A 194	+ 4,50	−0,050	A 126	+ 2,9	−0,164	A 90	+ 2,08
−0,006	R 500 *i*	−11,6	−0,025	A 218	+ 5	−0,062	A 224	+ 5,17
+0,002	A 400 *i*	+ 9,27	−0,013	R 1070 *i*	−24,8	−0,007	R 1270 *i*	−29,3
+0,010	A 490 *i*	+11,4	−0,006	R 816 *i*	−18,9	−0,074	A 570	+13,2
	R 200	− 4,63	−0	A 489	+11,3		R 900 *i*	−20,8
+0,026	R 118	− 2,73	+0	R 556	−12,9	−0	A 630	+14,6
+0,09	R 40	+ 0,9	+0,009	A 635 *i*	+14,7	+0	R 730	−16,9
			+0,019	A 830 *i*	+19,2	+0,018	A 866 *i*	+20,0
			+0,025	R 174	− 4,0	+0,029	R 300	− 6,93
			+0,050	R 88	− 2,0	+0,077	R 122	− 2,82
						+0,173	R 55	− 1,27

i, régimes instables.

Plusieurs valeurs de k^2 ont été réalisées en modifiant le moment d'inertie du pendule et plusieurs valeurs de η^2 au moyen d'un amortisseur à liquide. En particulier j'ai réalisé assez exactement le cas $\eta = k$ caractérisé par une variation extrêmement rapide de y autour de $x = 1$ sans instabilité.

y se déduit de la marche de la montre, ou plutôt de la différence entre ses marches à l'état immobile et oscillant; si α est cette marche diurne en secondes

$$y - 1 = \frac{2\alpha}{86\,400},$$

x se déduit de la position des points d'attache des fils de suspension : il est proportionnel à leur écartement. Il faut déterminer avec précision la position correspondant à $x = 1$; elle est encadrée par les limites des positions d'avance ou de retard stable (points M et M′).

J'indique quelques valeurs des marches et de y (tableau I), et les courbes relatives à deux valeurs de k en même temps que les courbes théoriques correspondantes (*fig.* 2).

On notera l'importance des régimes instables, correspondant à toutes les parties de courbes à droite de Oy. Le régime le plus instable effectivement observé (souvent pendant quelques secondes seulement) en modifiant ω_2 très progressivement, correspond à une valeur x_1 toujours inférieure à

la valeur x_M qui représente la limite théorique des régimes susceptibles de subsister. Plus grand est k, moins on peut s'approcher de x_M :

k^2.	$\frac{k^2}{\eta^2}$.	$\vert x_M - 1 \vert$.	$\vert x_1 - 1 \vert$.
$0,89.10^{-4}$	8,9	0,011	0,010
1,4	45	0,038	0,022
2,83	83	0,075	0,025

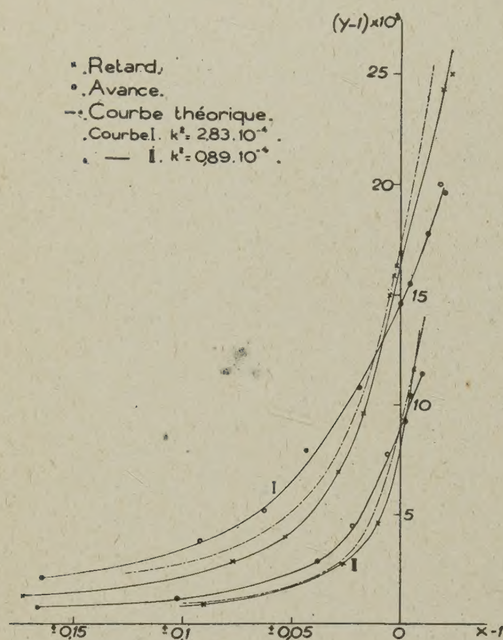


Fig. 2.

La figure montre qu'on peut parler d'une vérification quantitative assez précise de la théorie, mais elle fait ressortir aussi des divergences systématiques : les deux branches « avance » (A) et « retard » (R), très distinctes l'une de l'autre, se croisent pour une valeur de x peu différente de 1. Pour les régimes instables, les retards sont plus importants, tandis que dans les régimes très stables ce sont les avances.

J'interprète ce phénomène comme une manifestation du défaut de linéarité de l'oscillateur, ce qui comprend à la fois le défaut d'isochronisme du système balancier spiral, et les perturbations dues à l'échappement. Dans le fonctionnement normal de la montre, ces deux causes se compensent plus ou moins, et le manque d'isochronisme global est faible : quelques secondes par jour de différence dans la marche au cours du déroulement du ressort moteur, malgré la grande variation d'amplitude correspondante. Mais dans le fonctionnement oscillant y dépend de l'amplitude d'une façon compliquée et variable suivant la valeur de x. Les courbes ci-dessus sont relatives à une montre remontée à fond; j'indique (*fig.* 3) la marche de y en fonction de

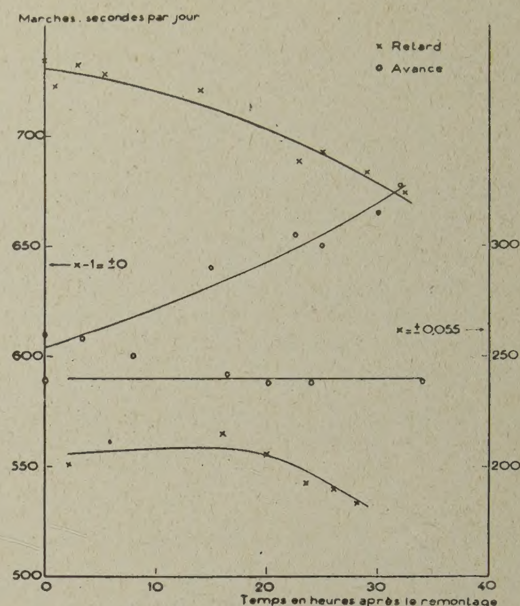


Fig. 3.

l'amplitude pour quatre valeurs de x. Au voisinage de $x = 1$, où la branche R est au-dessus de la branche A, on constate qu'à mesure que l'amplitude décroît le retard diminue et l'avance augmente, de sorte que pour la montre très peu armée la valeur absolue de la marche atteint une limite commune. Ce fait semblerait de nature à simplifier les phénomènes s'il était général; mais cela ne paraît pas être le cas, car pour $x - 1 = \pm 0,05$, y est sensiblement indépendant de l'état d'armage, et les deux branches A et R ne montrent aucune tendance à se rejoindre. Au surplus il est à présumer que le rôle de l'*amplitude* est toujours faible vis-à-vis de celui de l'*échappement*, beaucoup plus difficile analyser.

En résumé, la théorie en équations linéaires des oscillations entretenues du système à deux degrés de liberté donne une représentation quantitativement approchée des faits. Ceux-ci sont toutefois beaucoup plus compliqués, et de nouvelles expériences sont nécessaires pour les débrouiller. Il paraît indiqué d'utiliser un oscillateur se rapprochant plus de la linéarité que le balancier de montre : celui du chronomètre de marine, plus isochrone et mû par une force constante, réalise ces conditions.

Manuscrit reçu le 26 mai 1944.